

SÉRIE A, n° 1956

N° D'ORDRE :

1106

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tr. NEGRESCO

1^{re} THÈSE — Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative
sur les alliages métalliques.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **7 JUIL** 1927 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN . . . *Président.*

JEAN PERRIN . . . }
C. MAUGUIN . . . } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A, N° 1956

N° D'ORDRE :

1106

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Tr. NEGRESCO

1^{re} THÈSE — Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative
sur les alliages métalliques.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **7 JUL 1927** devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN . . . *Président.*

JEAN PERRIN. . . }
C. MAUGUIN. . . } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1927

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires { P. PUISEUX.
V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
G. SAGNAC.



Professeurs . . . Émile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KÖNIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. COURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLEZANT . . . Minéralogie.
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
E. HAUG . . . Géologie.
Gabriel BERTRAND . . . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Évolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ . . . Chimie appliquée.
G. URBATN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIGT . . . Théorie des groupes et calcul des variations.
A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . . Physique.
Charles PÉREZ . . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . . Géologie appliquée et géologie régionale.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P. A. DANGEARD . . . Botanique.
P. MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. JOB . . . Chimie générale.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique.
Eugène BLOCH . . . Physique théorique et physique céleste.
N. Mécanique des fluides et applications.

E. HÉROUARD . . . Zoologie.	E. DARMOIS . . . Physique.
E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	G. BRUHAT . . . Physique.
V. AUGER . . . Chimie analytique.	H. MOUTON . . . Chimie physique.
M. GUICHARD . . . Chimie minérale.	L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
A. GUILLET . . . Physique.	M. JAVILLIER . . . Chimie biologique.
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.	A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM . . . Botanique.	F. PICARD . . . Zoologie (Évolution des
A. MICHEL-LÉVY . . . Pétrographie.	êtres organisés).
A. DEREIMS . . . Géologie.	ROBERT-LÉVY . . . Zoologie.
R. DONGIER . . . Physique du globe.	L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.	A. GUILLIERMOND . . . Botanique (P. C. N.).
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.).	A. DEBIERNE . . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

*Hommage de reconnaissance et de
respectueuse admiration.*

A MONSIEUR EUGÈNE BALASINOVICI

*En témoignage de reconnaissance
et d'affectueux dévouement.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA SŒUR

Recherches Expérimentales

ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE

SUR LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

PRÉFACE

But du travail. — La seule méthode d'analyse spectrale quantitative qui jusqu'à présent ait donné des résultats pratiques est basée sur l'apparition ou la disparition successive de certaines raies. Il en résulte qu'elle ne saurait être appliquée que lorsqu'on a affaire à des mélanges où l'élément considéré entre à l'état de traces, ou en tous cas, dans une très faible proportion.

Quoique ce cas se rencontre assez souvent en pratique, le problème qui se pose journellement au chimiste est celui de l'analyse quantitative de mélanges dont le contenu en divers éléments atteint des proportions notables.

Les essais — peu nombreux d'ailleurs — tentés pour trouver une solution de ce problème, ont tous échoué, faute d'une suffisante connaissance des phénomènes qui constituent l'objet de la Spectroscopie.

L'exposé historique de ces diverses tentatives constitue une introduction dans le sujet du présent travail.

Les nouvelles conceptions sur la constitution de la matière, incessamment développées depuis une quinzaine d'années, ont ouvert un vaste champ d'investigations à l'analyse spectrale.

Quoique la plupart des recherches entreprises jusqu'à l'heure présente dans cet ordre d'idées n'ont aucunement pour but l'analyse chimique — et surtout pas du point de vue quantitatif — nous avons jugé utile de tirer parti de leurs résultats pour la question qui nous préoccupe. Nous avons ainsi tâché de nous rendre compte des différentes causes d'erreurs qui ont pu décourager les premiers chercheurs dans cette voie.

Une première partie du présent travail comprend donc des recherches poursuivies du point de vue spectroscopique, sur les phénomènes qui ont lieu dans les sources d'émission, et sur les causes d'erreurs qui résultent de leur observation. Lorsque ces causes furent connues, nous avons indiqué des moyens de les supprimer ou, tout au moins, d'en réduire l'importance. Nous avons pu dès lors

tracer les grandes lignes d'une solution assez générale du problème de l'analyse quantitative.

L'application de ces principes à l'étude des alliages métalliques nous a ramenés à l'étude de la sensibilité des diverses catégories de raies spectrales, qui fait l'objet de la seconde partie de ce travail.

Nous avons été conduit de la sorte à préciser la signification physique des « raies ultimes » de M. de Gramont, et à dissiper le désaccord presque total de ses résultats et de ceux publiés par quelques chercheurs anglais.

Comme la plupart des travaux consultés sont interprétés à la lumière des nouvelles conceptions sur l'origine des spectres, nous avons pensé qu'il ne serait pas sans utilité de commencer par un exposé succinct de la représentation qu'on se fait aujourd'hui de l'émission des raies spectrales.

J'ai l'agréable devoir de remercier, M. le Professeur Georges Urbain, aussi bien du chaleureux accueil qu'il m'a fait dans son Laboratoire de Chimie Minérale à la Sorbonne, que des conseils qu'il m'a prodigués. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde admiration, non seulement pour le maître et l'homme de science, mais aussi pour l'homme.

Je dois aussi une très grande reconnaissance à mes maîtres, MM. N. Vasilescu-Karpen, directeur de l'Ecole Polytechnique de Bucarest et I. Balbareu, professeur de Métallurgie à la même école, qui ont rendu possible mon séjour en France.

Je n'oublierai pas enfin, que c'est au concours matériel du Service des Mines de Roumanie que je dois d'avoir pu poursuivre ces recherches.

HISTORIQUE

I. Principe d'analyse quantitative. — Lorsqu'on examine les spectres de lignes d'une série d'alliages — des laitons par exemple — contenant des proportions variées des deux métaux composants, on peut aisément observer que les raies d'un même élément sont d'autant plus intenses et plus nombreuses que sa proportion dans l'alliage considéré est plus grande. Réciproquement, l'intensité et le nombre de ces raies vont en diminuant lorsque la proportion du métal correspondant dans l'alliage diminue.

Ce fait d'expérience, très simple d'ailleurs, a fait l'objet de nombreuses recherches ayant pour but d'édifier une méthode d'analyse spectrale quantitative. Les premiers pionniers qui ont cherché dans cette voie ⁽¹⁾ manquaient cependant des techniques de laboratoire, telles que la production de l'arc et de l'étincelle électrique, ou la photographie, de sorte que leurs tentatives, basées sur l'observation oculaire des spectres de flamme, avaient peu de chances de succès.

2. Expérience de Lockyer. — Sir Norman Lockyer ⁽²⁾ a été le premier à employer comme sources de lumière l'arc ou l'étincelle électrique. Son plus grand mérite est d'avoir discerné les rôles différents que jouent certaines raies parmi

⁽¹⁾ J. JANSSEN, *Sur l'analyse spectrale quantitative*. C. R., 71, 1870, pp. 626-628.

P. CHAMPION, H. PELLET, et M. GRENIER, *De la Spectrométrie*. C. R., 76, 1873, pp. 707 à 711.

P. TRUCHOT, *Dosage de la lithine par le spectroscope*. C. R., 78, 1874, pp. 1022 à 1024.

H. BALLMANN, *Über quantitative Bestimmung des Lithiums mit dem Spectralaparate*. Zs. anal. Ch., 74, 1875, pp. 278 à 301.

H.-C. JONES, *Determination of lithium by means of the spectroscope*. Chem. News, 34, 1876, p. 122.

E. FOEHR, *Ein Beitrag zur quantitativen Spektralanalyse*. Chemiker Zeitung, 9, 1885, p. 1013.

L. BELL, *Spectroscopic determination of Lithium*. Am. Chem. Journ., 7, 1885, pp. 5 à 36.

F.-A. GOOCH et J.-J. PHINNEY, *The quantitative determination of Rubidium by the spectroscope*. Am. Chem. Journ., (3), 44, 1892, pp. 393 à 400.

P. RAVEN, *Méthode d'analyse spectrale quantitative. Application au lithium*. Thèse, Lille, 1893.

C.-D. LIVEING et J. DEWAR, *Quantitative spectroscopic experiments*. Proc. Roy. Soc., 29, 1879, pp. 482 à 489.

⁽²⁾ J.-N. LOCKYER, *Ressearches in spectrum analysis in connexion with the spectrum of the sun*. Phil. Trans., 164, 1874, pp. 479 à 494.

les nombreuses lignes des spectres. Cette constatation l'a conduit à fonder sa « méthode des raies longues et courtes ».

En étudiant les spectres des alliages métalliques qui constituent les pièces de monnaie anglaises ⁽¹⁾, il avait observé que lorsque la proportion de l'un des métaux diminue, la longueur de ses raies spectrales diminue aussi. Cette diminution se poursuit jusqu'à disparition complète des raies en question, de sorte qu'en dernier lieu, seules les lignes les plus longues persistent, mais leur longueur est cependant considérablement diminuée.

La méthode de Sir Norman Lockyer semble promettre des résultats encourageants. Si elle n'est pas d'application pratique, c'est que son auteur avait négligé le rôle considérable joué dans le développement d'un spectre par les conditions de la décharge électrique, telles que l'intensité du courant et la distance des électrodes. Outerbridge ⁽²⁾ qui a repris les expériences de Lockyer, s'est heurté au même écueil, de sorte que ses efforts ne purent avoir de sanction pratique.

3. Nouvelles méthodes. — Malgré les résultats encourageants obtenus par ces expérimentateurs, les chimistes ont gardé une attitude indifférente envers l'analyse spectrale. La cause en doit être cherchée aussi bien dans la surabondance des raies des éléments les plus connus — tels que le fer, par exemple, — que dans la diversité des sources de lumière et des méthodes appliquées à l'étude des spectres.

Cependant, dès qu'on a pu discerner parmi les nombreuses raies spectrales d'un élément celles qui jouent un rôle prépondérant au point de vue analytique, et dès qu'on eut pratiquement limité le nombre des sources de lumières à deux — l'arc et l'étincelle électriques — l'analyse spectrale quantitative a pris un nouvel essor, qui devait la mener aux applications pratiques courantes, qu'en a pu faire M. de Gramont en France.

A ce résultat, le fait qu'on a limité les méthodes d'observation des spectres à leur seul examen photographique (notamment dans l'ultra-violet) — méthode appliquée pour la première fois par Hartley en 1884 ⁽³⁾ — a largement contribué.

4. Expériences de Hartley, Pollock et Léonard. — Hartley a étudié le premier les spectres des solutions salines, d'un point de vue quantitatif. Il faisait l'étincelle entre une électrode de platine et un bloc de graphite, percé de trous, par lesquels arrivait la solution. Les spectres obtenus étaient *analogues* à ceux que donne l'étincelle jaillissant entre deux électrodes métalliques. En maintenant constantes l'intensité du courant, l'écartement des électrodes et le temps de pose, il a trouvé que les spectres des solutions contenant un même pourcen-

(1) J.-N. LOCKYER et W.-C. ROBERTS, *On the quantitative analysis of certain alloys by means of the spectroscope. Proc. Roy. Soc.*, 21, 1873, pp. 507 à 508.

(2) A.-E. OUTERBRIDGE, *Electrical spectra of metals. Proc. Amer. Phil. Soc. Philadelphia*, 14, 1874, pp. 162 à 172.

(3) W. N. HARTLEY. — *Researches of spectrum photography in relation to new methods of quantitative chemical analysis. — Phil. Trans.*, 175, I, 1884, p. 49 à 62.

tage d'un métal sont identiques, quelle que soit la solution employée : chlorure, azotate, carbonate et sulfate.

Cet auteur a publié les listes de lignes qu'il a pu photographier et qui apparaissent dans les spectres des différentes solutions contenant des éléments usuels — Mg, Zn, Cd, Al, In, Tl, Hg, Pb, Te, Cu, Ag, Sn, Sb, Bi, As — en proportions variant de 1 % à 0,001 %.

Les recherches de Hartley ont été reprises plus tard par Pollock et Léonard ⁽¹⁾ qui ont employé une technique analogue. Les résultats sont publiés aussi sous la forme de listes de raies paraissant dans les spectres des solutions qui contiennent une partie de métal dans 100, 1000, 10 000, 100 000 et 1 000 000 parties de liquide.

Récemment, M. F. Tymann a réuni dans un seul ouvrage ⁽²⁾ les résultats de Hartley, Pollock et Léonard. Ce louable effort de mise au point ne permet cependant pas d'atteindre le but qu'il vise ; les listes de Hartley sont difficilement utilisables, à cause de l'imperfection de ses mesures ; il n'a d'ailleurs pas indiqué les documents où il avait puisé les longueurs d'onde des lignes qu'il mentionne.

5. Premières expériences de M. de Gramont. — Presqu'en même temps que Pollock et Léonard, mais d'une manière tout à fait indépendante, M. A. de GRAMONT, a entrepris des recherches analogues, en se servant de corps solides, notamment des minéraux amenés, après pulvérisation, à l'état de fusion dans un mélange de carbonates alcalins.

M. de Gramont faisait jaillir l'étincelle électrique entre un tel mélange, convenablement placé dans une cuiller de platine et une électrode de même métal. Il a déterminé ainsi, pour 82 éléments, quelles étaient les lignes les plus persistantes alors que la proportion de l'élément considéré diminue progressivement, et il a donné à ces lignes le nom de *raies ultimes* ⁽³⁾.

M. de Gramont estimait que d'après le nombre et l'intensité des raies ultimes, on pourrait avoir des *indications quantitatives* sur la proportion des éléments qui s'y rapportent.

Dans des conditions d'expérience absolument identiques, et pour des mélanges des *mêmes éléments* dans des proportions *déterminées*, ces *indications* défient toute critique. Elles servent couramment dans le laboratoire de M. le professeur Urbain pour donner une idée du progrès des divers fractionnements, en vue de l'isolement de certains éléments rares.

Il ne faut cependant pas leur attribuer une valeur trop grande. M. de Gra-

⁽¹⁾ J.-H. POLLOCK et A.-G.-G. LÉONARD, *Proc. Roy. Soc. Dublin*, 11, (2), 1907, pp. 217 à 228.

J.-H. POLLOCK et A.-G.-G. LÉONARD, *Ibid*, 11, (2), 1908, pp. 229 à 236 et 257 à 269.

A.-G.-G. LÉONARD, *Ibid*, 11, (2), 1908, pp. 270 à 279.

A.-G.-G. LÉONARD, *Ibid*, 5, 1917, p. 274.

⁽²⁾ *Wavelength tables for Spectrum analysis*, mars 1924. Ouvrage édité par la Maison Adam Hilger de Londres.

⁽³⁾ A. de GRAMONT, *Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux dans les spectres de dissociation*. C. R., 141, 1907, p. 1001.

Voir aussi : Buisbaudran et Gramont, *Analyse Spectrale appliquée aux recherches de Chimie Minérale*, Paris (Hermann), 1924.

mont, lors de ses premières recherches ⁽¹⁾, a affirmé un peu hâtivement que les mêmes raies ultimes seraient visibles, pour une même proportion élémentaire, dans n'importe quel mélange. Or, l'expérience montre que la présence d'un même élément est d'autant plus sensible que le corps auquel il est associé est plus dissociable. Ainsi, la présence du cuivre est plus facile à déceler dans l'aluminium que dans le chrome ou le manganèse.

6. Analyse quantitative par les raies ultimes. — Dans ses travaux ultérieurs, M. de Gramont est revenu sur cette opinion, et il a publié des tableaux de raies qu'on peut photographier dans les spectres de quelques alliages binaires ⁽²⁾.

Une étude analogue a été faite par M. X. Waché ⁽³⁾ sur des alliages de cuivre et d'aluminium.

Avec ces restrictions, la méthode d'analyse quantitative par les raies ultimes est susceptible d'une large application pratique. C'est ce que son auteur a d'ailleurs réalisé en France et MM. Basset et Davys en Amérique pour l'étude de divers produits métallurgiques et surtout des aciers dits « spéciaux » ⁽⁴⁾.

Les principes d'analyse quantitative par les raies ultimes ont été récemment appliqués aussi par le « Bureau des Standards » de Washington ⁽⁵⁾ pour reconnaître la pureté de métaux nobles, tels que l'or employé à la frappe des monnaies.

Ces heureux résultats nous fournissent des exemples typiques de la manière dont un procédé d'une grande importance technique et économique est issu, après une dizaine d'années de recherches purement scientifiques.

⁽¹⁾ A. de GRAMONT, *Sur les indications quantitatives qui peuvent être fournies par les spectres de dissociation* : *Argent. C. R.*, 147, 1908, p. 307.

⁽²⁾ A. de GRAMONT, *Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du vanadium dans les sels en fusion. C. R.*, 175, p. 1129.

Sur les spectres de sensibilité quantitative du silicium dans les sels fondus et dans les aciers. C. R., 173, 1921, p. 13.

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du titane dans les sels en fusion. C. R., 166, 1918, p. 94.

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du niobium dans les sels en fusion. C. R., 166, 1918, p. 365.

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du zirconium dans les sels en fusion. C. R., 166, 1918, p. 367.

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du bore. C. R., 166, 1918, p. 477.

Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du zinc. C. R., 170, 1920, p. 1037.

⁽³⁾ XAVIER WACHÉ, *Recherches quantitatives sur les spectres d'étincelle ultra-violette du cuivre dans l'aluminium. C. R.*, 177, 1923, pp. 39-41.

⁽⁴⁾ A. de GRAMONT, *Sur l'emploi de l'analyse spectrographique en métallurgie. Revue de Métallurgie*, 19, 1922, p. 91.

A. de GRAMONT, *Sur quelques applications techniques de la Spectroscopie pendant la guerre. Bull. Off. de la Dir. des Rech. Sc. et Ind.*, juillet 1920.

W.-H. BASSET et C.-H. DAVYS, *Trans. Am. Inst. Min. and Metallurg. Eng.*, n° 1134, février 1922.

⁽⁵⁾ W.-F. MEGGERS, C.-C. KIESS et F.-J. STIMSON, *Sci. Pap. U. S. A. Bur. of Standards*, 18, 1922, p. 235.

Voir aussi : *L'analyse spectrale dans un laboratoire de métallurgie, Trans. of the Amer. Inst. of M. et M.*, février 1922 ; Résumé dans la *Revue de Métallurgie*, 19, 1922, p. 3577 E.

INTRODUCTION

DE L'ORIGINE DES SPECTRES

1. Raies d'arc et raies d'étincelle. — En comparant le spectre d'arc d'un métal à son spectre d'étincelle condensée, Sir N. Lockyer avait remarqué que ce dernier est de beaucoup le plus riche en raies. A part certaines lignes, communes aux deux spectres, on en observe qui, très faibles ou même imperceptibles dans le spectre d'arc, sont très brillantes dans l'étincelle. Pour cette raison, Lockyer leur a donné le nom de *raies renforcées* (*enhanced lines*).

D'autre part, en projetant sur la fente d'un spectroscopie l'image d'une étincelle jaillissant dans une direction normale à la fente, Lockyer avait observé que les raies renforcées sont plus courtes que les raies d'arc, qui s'étendent sur toute la largeur de l'auréole. De cette constatation, Lockyer avait tiré sa méthode, dite « des raies longues et courtes ».

Depuis ces expériences, on a conservé l'habitude de désigner comme « *raies d'étincelle* » les raies renforcées de Lockyer, les autres étant dénommées « *raies d'arc* » ⁽¹⁾.

2. Raies d'étincelle dans l'arc. — Plus tard, MM. FABRY et BUISSON ⁽²⁾ ont montré que les raies renforcées, qui manquaient dans les spectres d'arc de Lockyer, sont cependant présentes dans l'arc, mais qu'elles apparaissent seulement dans les régions strictement limitées au voisinage des électrodes.

D'après Lockyer, les raies renforcées devaient caractériser un état particulier des métaux, plus simple que celui où ils se trouvent dans les vapeurs métalliques qui forment l'auréole.

⁽¹⁾ J.-N. LOCKYER et W.-C. ROBERTS, *On the quantitative analysis of certain alloys by means of the spectroscopie*. *Proc. Roy. Soc.*, 21, 1873, pp. 507 à 509.

A. WILLIAMS, *Die spezieifischen Linien der Bogenspektren*. *An. Soc. Cientif. Argentina*, 99, 1925, p. 43 à 84.

⁽²⁾ Ch. FABRY et H. BUISSON, *Sur la présence des raies d'étincelle dans les spectres d'arc*. *C. R.*, 146, 1908, p. 751.

L. VEGAS, *Estudio acerca del efecto polar en el arco electrico*. *An. Soc. Esp. Fis. y. Quim.*, 16, 1918, pp. 450 à 476.

DUFFIELD, *Astrophys. Journ.*, 27, 1908, p. 260.

Quoique mise en échec par les théories actuelles de l'atome, la conception de Lockyer a laissé sa trace dans la représentation qu'on se fait aujourd'hui du phénomène de l'émission des raies spectrales.

3. Modèle atomique de Rutherford. — Le problème de l'origine des spectres est intimement lié à celui de la constitution et de la structure des atomes. De temps en temps on a proposé des modèles d'atomes de différents types, qui ont servi, chacun dans une certaine mesure, à l'explication des propriétés chimiques, mécaniques ou optiques de la matière. Cependant, celui qui s'accorde le mieux avec l'ensemble des faits expérimentaux, et plus spécialement de ceux qui concernent le rayonnement, est l'atome remarquablement simple de Rutherford, perfectionné ensuite par Bohr ⁽¹⁾.

Suivant la conception de Rutherford, l'atome neutre peut être représenté par un noyau central, chargé positivement. Ce noyau est ceinturé d'électrons, dont la somme des charges négatives, est égale en valeur absolue à sa charge positive. Le nombre de ces électrons est donné par le numéro atomique de l'élément considéré.

Les électrons tournent autour du noyau suivant des orbites stables, réalisant en quelque sorte un système solaire en miniature. Ce système complexe possède une énergie, dont la valeur dépend, évidemment, des orbites parcourus par les électrons en régime permanent.

Rutherford a montré, par ses expériences sur la dispersion des raies α , que le champ électrique dû à la charge du noyau est central et que sa distribution dans l'espace satisfait à la loi de Coulomb, du moins à partir d'une certaine distance du noyau.

En ce qui concerne le problème de l'origine des spectres, cette interprétation n'a été capable d'aucun progrès, tant qu'on s'est limité aux principes de la mécanique classique. En effet, lorsque l'on veut déterminer par ces principes quelles sont les orbites que décrivent les électrons dans leur mouvement autour du noyau, on trouve une infinité d'orbites possibles, formant une suite continue. Par conséquent, dans cette hypothèse, l'énergie de l'atome pourra avoir, elle aussi, une infinité de valeurs, formant une suite continue.

4. Postulats de Bohr. — Bohr restreint cette généralité. Il admet que, parmi cette infinité d'orbites possibles, *seulement certaines d'entre elles sont stables*, c'est-à-dire effectivement parcourues par des électrons.

Par suite, l'énergie d'un atome ne peut pas prendre toutes les valeurs possibles, mais seulement certaines d'entre elles, distinctes et formant une suite discontinue.

⁽¹⁾ Un exposé sommaire de ces idées a été fait par M. JEANS dans son livre : *Théorie du rayonnement et des quanta*, édité (en traduction) par la librairie Blanchard.

Les développements ultérieurs sont passés en revue par M. SILBERSTEIN dans *The Quantum Theory of Spectra*, édité par la maison A. Hilger de Londres en 1920.

Le livre de M. SOMMERFELD : *La structure de l'atome et les raies spectrales*, édité (en traduction) par la librairie Blanchard, en donne un exposé beaucoup plus complet.

Chacune de ces valeurs caractérise un état de l'atome, qu'on appelle « *état stationnaire* ». Durant le temps où l'atome reste dans un pareil état, son énergie conserve sa valeur : l'atome ne rayonne pas.

Ceci posé, Bohr énonce un premier postulat ⁽¹⁾ :

Chaque atome est caractérisé par un ensemble d'états stationnaires, auxquels correspond une suite discontinue de valeurs pour son énergie. Chaque changement d'énergie d'un atome consiste en un passage d'un état stationnaire à un autre.

Un second postulat de Bohr a trait au mécanisme de l'émission de la lumière :

L'atome émet ou absorbe de l'énergie radiante, seulement lors du passage d'un état stationnaire à un autre. La fréquence ν de la lumière émise ou absorbée est liée aux valeurs E_1 , E_2 de l'énergie caractérisant ces états stationnaires, par la relation :

$$h\nu = E_1 - E_2$$

h étant la constante de Planck.

Pour illustrer par un exemple ces énoncés abstraits, prenons le cas de l'atome d'hydrogène, tel que Bohr l'a étudié.

Cet atome ne possède qu'un seul électron, qui tourne sur un cercle autour du noyau. Suivant Bohr, cet électron ne peut occuper que certains cercles bien définis et distincts, parmi tous ceux qu'on peut tracer autour du noyau.

Tant que l'électron parcourt l'un de ces cercles, il garde une énergie constante : il ne rayonne pas. L'émission ou l'absorption de la lumière a lieu seulement quand l'électron quitte une de ces orbites circulaires pour « sauter » sur une autre. Chaque saut est ainsi accompagné de l'émission (ou de l'absorption) d'une raie spectrale.

5. Emission des raies d'arc. — Dans l'arc ou l'étincelle électrique, ces variations de l'énergie interne des atomes n'atteignent guère que les électrons dits « de valence », c'est-à-dire ceux qui sont les plus éloignés du noyau central.

D'après cette théorie, lorsque l'atome neutre d'un élément n'est soumis à aucune cause extérieure capable d'en augmenter l'énergie — ou en style plus bref, à aucune excitation — son électron le plus extérieur circule sur une orbite stable bien déterminée. Du moment où une excitation intervient, cet électron est rejeté sur une orbite stable plus éloignée du noyau. Son retour vers l'orbite initiale est accompagné par l'émission d'une radiation, dont la longueur d'onde satisfait à la relation précédente.

Lorsque l'énergie ainsi absorbée par l'atome est suffisante pour déplacer l'électron au-delà de toutes ses orbites stables, on dit que l'atome est simplement ionisé. Ainsi l'atome est simplement ionisé ⁽²⁾ s'il a perdu son électron de valence le plus éloigné du noyau. Cet état est représenté en général par le symbole Si^+ .

⁽¹⁾ Niels BOHR, *Atomtheorie und Mechanik*, Die Natur Wissenschaften, 1^{er} janvier 1926.

⁽²⁾ Ce seraient en quelque sorte les protométaux de Sir Norman Lockyer.

L'atome ne peut toutefois rester à l'état ionisé que durant un temps extrêmement court. Sa tendance est de capter un nouvel électron, pour revenir à l'état neutre. Le retour d'un électron, de l'extérieur vers la partie centrale de l'atome, peut avoir lieu soit d'un seul coup, soit suivant des arrêts successifs sur les différentes orbites stables. Il est accompagné de l'émission d'une ou de plusieurs raies spectrales. Celles-ci se trouvent toujours parmi les raies longues de Lockyer et sont par conséquent des *raies d'arc*.

6. Emission des raies d'étincelle. — Si la cause excitatrice qui agit sur l'atome est beaucoup plus forte, non seulement un électron de celui-ci est rejeté à l'extérieur, mais un second électron peut être déplacé sur une orbite stable plus éloignée du noyau. Le retour de ce second électron, soit de l'extérieur du système atomique, soit d'une orbite plus éloignée que son orbite initiale, est accompagné de l'émission des raies appartenant aux spectres de l'atome simplement ionisé — par exemple Si^+ — qu'on appelle en général, *spectre du second ordre* (Si II, dans la littérature anglaise).

Pour chaque élément, le nombre des spectres d'ordre supérieur est déterminé par le nombre d'électrons de valence qu'il possède.

L'ensemble de tous les spectres d'ordre supérieur d'un élément constitue ses *raies d'étincelle*.

Il faut cependant remarquer — et c'est là une observation capitale pour le sujet qui nous préoccupe — que l'apparition et l'augmentation d'intensité de chacune de ces catégories de raies se fait aux dépens des autres.

Supposons qu'il s'agisse par exemple d'une émission provoquée par des effets thermiques. Lorsque la température augmente, une petite proportion d'atomes se trouvera à un moment donné contenir une quantité d'énergie plus grande qu'à l'état normal. Leur nombre peut être calculé sur la base de considérations thermodynamiques ⁽¹⁾. Il augmente avec la température, et les raies spectrales, ayant leur origine dans les orbites correspondantes deviennent de plus en plus fortes.

Lorsque la température est assez élevée, des sauts de l'électron de valence entre orbites relativement éloignées du noyau interviennent. Le nombre des atomes se trouvant à cet état doit être déduit de celui des atomes moins excités. Il en résulte une diminution de l'intensité des raies correspondant aux orbites plus rapprochées du noyau, autrement dit des raies de plus bas potentiel.

Cette conclusion purement théorique est en parfait accord avec la classification des raies spectrales faite par M. A. King ⁽²⁾, d'après leur température d'excitation.

⁽¹⁾ A. KING, *Proc. Am. Nat. Ac. Sc.*, 8, 1922, p. 123.

FOWLER et MILNE, *Monthly notices*, 83, 1923, p. 403.

⁽²⁾ A. KING, *Astrophys. Journ.*, Chicago, 29, 1909, pp. 63 à 381 ; 37, 1913, pp. 239 à 281 ; 39, 1914, pp. 139 à 165 ; 41, 1915, pp. 86 à 115 ; 42, 1915, pp. 344 à 360 ; 48, 1918, pp. 13 à 38 ; 51, 1920, pp. 179 à 186 ; 52, 1920, pp. 232 à 247 ; 54, 1921, pp. 28 à 44 ; 56, 1922, pp. 318 à 339 ; 59, 1924, pp. 155 à 176 ; 60, 1924, pp. 282 à 301.

Les figures 1 et 2 montrent l'enregistrement microphotométrique d'une

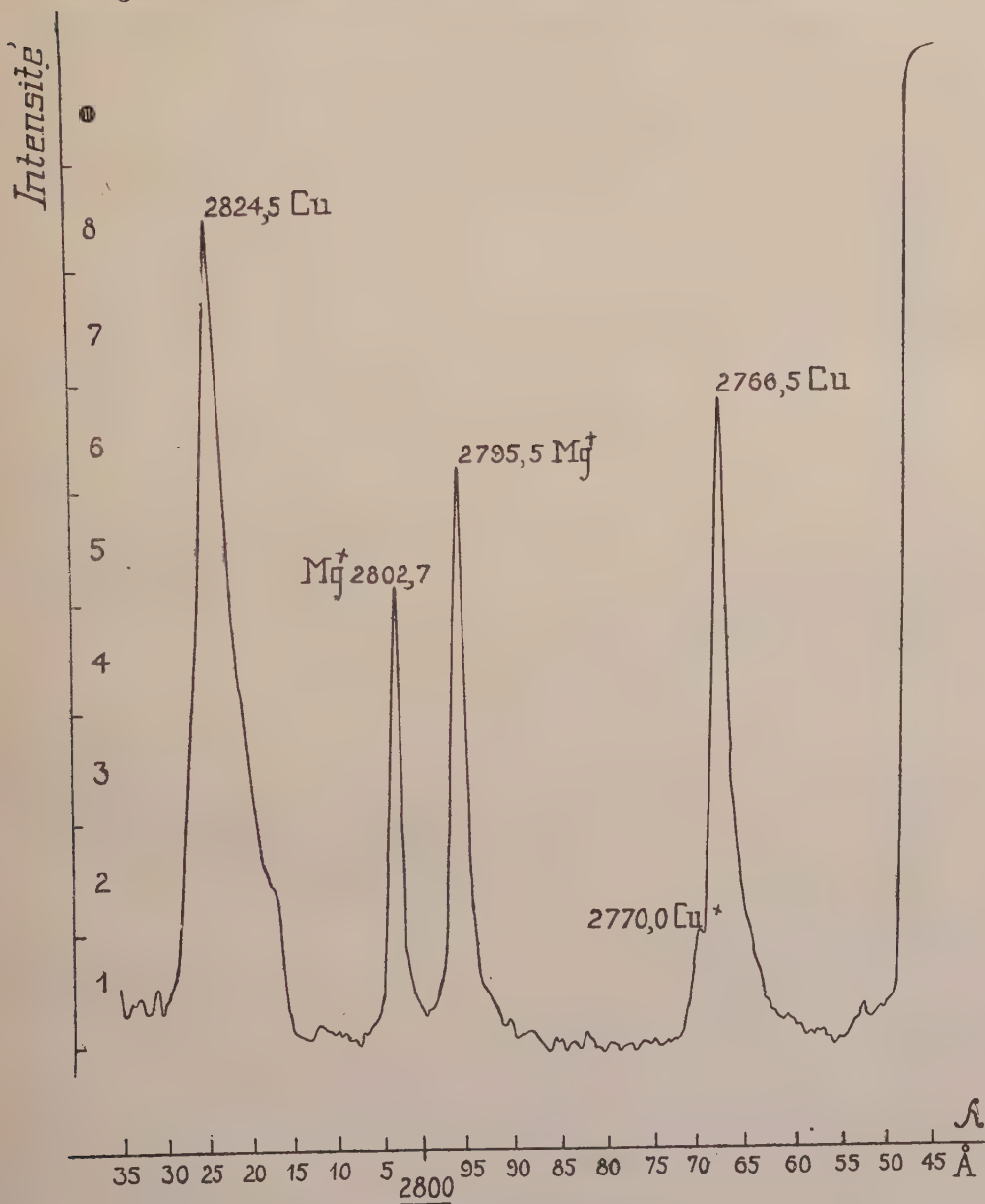


Fig. 1. — Enregistrement microphotométrique de la région λ 2745 — λ 2835 Å du spectre d'arc du cuivre.

même région spectrale des spectres d'arc et d'étincelle obtenus avec un cuivre industriel, renfermant des traces du magnésium.

En les comparant, on peut facilement remarquer que, lorsqu'on passe de l'arc à l'étincelle, il y a une augmentation de l'intensité des raies d'étin-

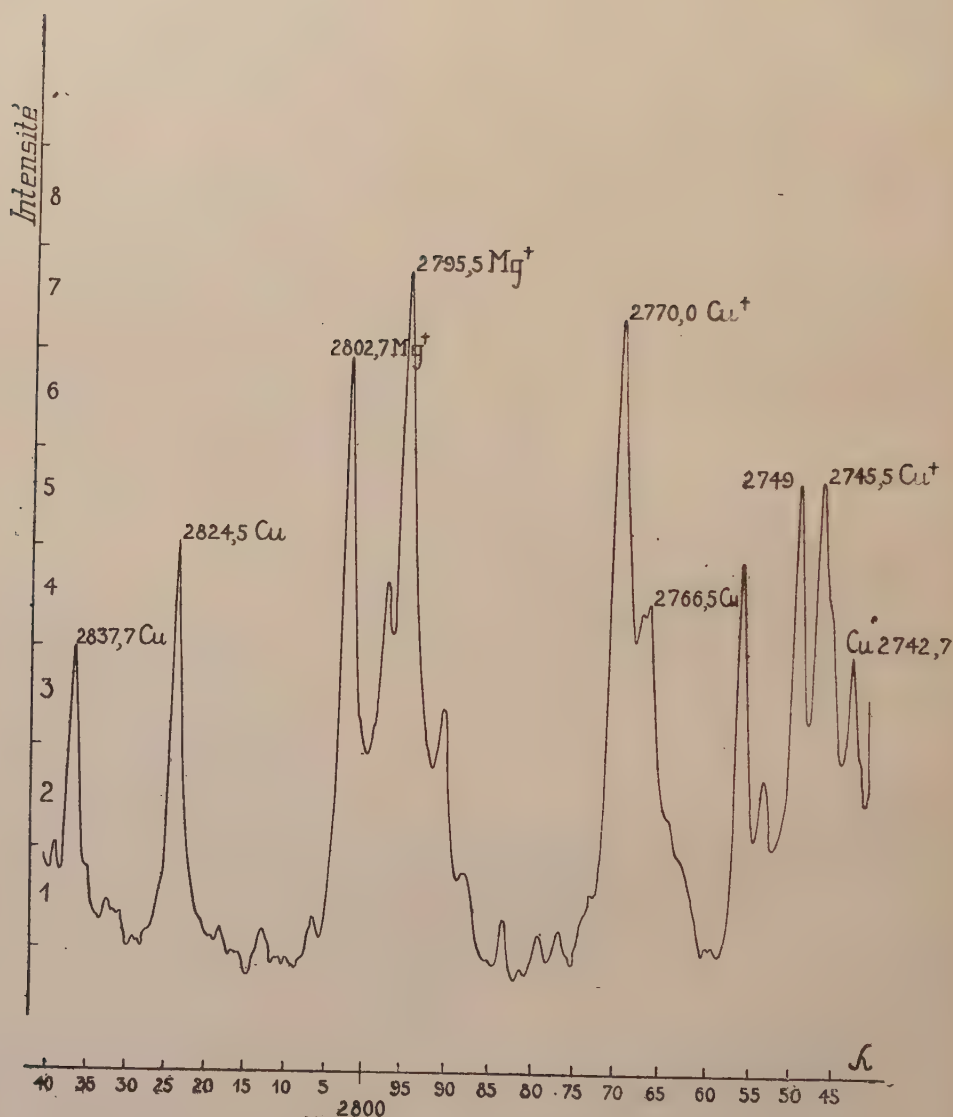


Fig 2. — Enregistrement microphotométrique de la région λ 2745 — λ 2835 Å du spectre d'étincelle du cuivre.

celle, accompagnée d'une diminution correspondante de l'intensité des raies d'arc.

La même remarque peut être faite en comparant les figures 12, page 71, qui représentent l'enregistrement microphotométrique d'une même région des spectres d'arc et d'étincelle du silicium.

7. Spectres et classification périodique. — Les raies de chacune de ces classes sont aussi distinctes les unes des autres que si elles appartenaient à des éléments différents. D'après Sommerfeld, lorsqu'un atome perd un électron, ses propriétés spectrales deviennent analogues à celles de l'atome qui le précède immédiatement dans la classification périodique. Ainsi, le système des raies du Ca^+ est constitué de la même manière que celui du K ; de même pour Sr^+ et Rb, Ba^+ et Cs (¹).

8. Résultats d'expérience. — Cette brillante interprétation des phénomènes dont l'arc et l'étincelle sont le siège, repose surtout sur les conclusions de M. J. Stark (²) qui, en étudiant au spectographe les rayons positifs (rayons de Goldstein) avait montré par l'expérience que les raies d'étincelle sont engendrées par des atomes ionisés, tandis que les raies d'arc sont émises par des atomes neutres.

De même, la corrélation parfaite des conclusions de la théorie et des données spectroscopiques des expériences sur la résonance et l'ionisation des vapeurs (³) met hors de doute la justesse de cette interprétation.

Récemment, MM. Kimura et Nakamura (⁴) sont arrivés à classer les raies émises par l'atome de Sn d'après ses différents degrés d'ionisation. Cette classification a été réalisée en comparant la longueur et la vitesse d'affaiblissement des lignes de l'étain, émises au voisinage immédiat de la cathode d'un tube Geissler, muni d'une cathode en étain et dont l'anode était constituée par un sel du même métal.

Les mêmes auteurs ont étudié les spectres émis par l'étincelle électrique des points de vue suivants :

1. Variations dues à l'augmentation progressive de la selfinduction insérée dans le circuit de décharge. Les mêmes expériences avaient été faites par MM. Hemsalech (⁵), Négulcéa (⁶), Berndt (⁷) et Williams (⁸).

2. Variations dues à l'augmentation progressive de la capacité du condensateur inséré dans le circuit de décharge.

(¹) Voir aussi : M. A. CATALAN, *Los espectros y la clasificación periódica*. An. Soc. Esp. Fis. y. Quim., 21, 1923, pp. 321 à 330.

(²) J. STARK, *Bogen und Funkenlinien in der Kanalstrahlen*. Phys., Zs., 14, 1913, p. 102.

(³) Dont il sera question au chapitre IX (page 104).

(⁴) M. KIMURA et G. NAKAMURA, *Cathode spectra of metals and their Salts*, Japan, Journ. of Physics, 3, 1924, pp. 29 à 41.

(⁵) G.-A. HEMSALECH, *Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelle*, Paris, 1901.

(⁶) E. NÉGULCÉA, *Recherches théoriques et expérimentales sur la constitution des spectres ultraviolets d'étincelles oscillantes*, Paris, 1908.

(⁷) G. BERNDT, *Ueber den Einfluss von Selbstinduction auf die durch den Inductionsfunken erzeugten Metallspectra*, in *Ultraviolet*, Halle, 1901.

(⁸) A. WILLIAMS, *Investigaciones experimentales sobre los espectros de la descarga oscilante*, Buenos-Aires, 1915.

3. Variations dues à l'écartement progressif des électrodes.

En combinant les résultats de ces travaux avec ceux que fournit l'étude des spectres cathodiques, MM. Kimura et Nakamura ont pu classer les différents spectres d'ordre supérieur de 19 éléments selon le degré d'ionisation des atomes qui les produisent ⁽¹⁾.

Dans les conditions ordinaires, on obtient donc avec l'étincelle des spectres qui diffèrent l'un de l'autre suivant le potentiel de la décharge. En effet, si le potentiel est inférieur à celui que nécessite la triple ionisation du silicium, par exemple, les raies appartenant à l'atome Si^{+++} manqueront complètement dans les spectres obtenus. Par contre, les raies correspondant aux atomes Si^{++} et Si^+ paraîtront dans ces spectres en même temps que celles de l'atome neutre Si.

Dans les conditions où nous avons travaillé, les spectres d'arc entre métaux, par exemple Sb, comprennent très peu de raies d'étincelle ($\lambda\lambda$ 5660, 5568, 3054 et 2176) ; d'autres ne sont émises que dans le voisinage immédiat des électrodes, où la chute de potentiel est plus grande ; tandis que la plupart des raies d'étincelle n'y figurent point.

Par contre, pour d'autres métaux, le magnésium par exemple, la plupart des lignes d'étincelle paraissent dans les spectres d'arc entre électrodes métalliques. En cherchant dans des spectres obtenus avec un arc ordinaire, alimenté en courant continu, les raies d'étincelle données par MM. Kimura et Nakamura, nous n'y avons trouvé que celles qui sont émises par les atomes ayant perdu un seul électron. Ce sont d'ailleurs les seules raies d'étincelles qui figurent dans les tables d'Exner et Hascheck, Kayser et Runge, Eder et Valenta, etc...

⁽¹⁾ M. KIMURA et G. NAKAMURA, *A classification of enhanced lines of various elements. Japan, Journ. of Physics*, 3, 1924, pp. 197 à 216.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILS ET TECHNIQUE ADOPTÉS

A. — SOURCES DE LUMIÈRE

Le problème qui se pose en Spectrographie est celui-ci : transformer l'alliage à étudier en une source de lumière, dont l'image, projetée sur la fente d'un spectrographe, soit dispersée, en le traversant, en autant d'images de la fente (raies spectrales) qu'il y a des radiations simples dans la source lumineuse considérée.

Au cours des présentes recherches, il a été fait usage de trois catégories de source de lumière : la flamme, l'arc et l'étincelle électrique.

1. La flamme. — Les spectres de flamme ont été étudiés dans le but de pouvoir établir le rôle joué par les conditions physiques dans l'excitation des différentes raies spectrales des métaux. Avec le développement actuel des théories sur l'origine des spectres, la question des spectres de flamme redevient d'actualité.

En parcourant la littérature récente à ce sujet, on peut cependant remarquer qu'on a trop souvent négligé les différences existant entre les spectres émis par les deux principales parties constitutives de la flamme. Ces différences ont été mises en évidence par les belles recherches de M. C. de Watteville ⁽¹⁾.

C'est pour combler partiellement cette lacune — pour le cas des métaux étudiés au cours des présentes recherches — que nous avons jugé nécessaire de reprendre cette question.

Aux procédés employés dès le début de la Spectroscopie, et dont un bel exposé historique a été fait par M. Kayser, nous avons préféré la technique simple et pratique recommandée par MM. Hemsalech et de Watteville ⁽²⁾.

La figure 3 représente la schéma du dispositif employé : un brûleur, à 30 flammes identiques, formant une rampe, du modèle de M. Ch. de Watteville, est alimenté d'une part avec du gaz d'éclairage et d'autre part avec de l'air.

⁽¹⁾ CH. DE WATTEVILLE, Thèse, Paris, 1904.

⁽²⁾ G.-A. HEMSALECH et CH. DE WATTEVILLE, *Sur une nouvelle méthode de production des spectres de flamme des corps métalliques*. C. R., 1907, pp. 1238 à 1240.

Sur le trajet du courant d'air est intercalé un ballon, à l'intérieur duquel jaillit une étincelle condensée.

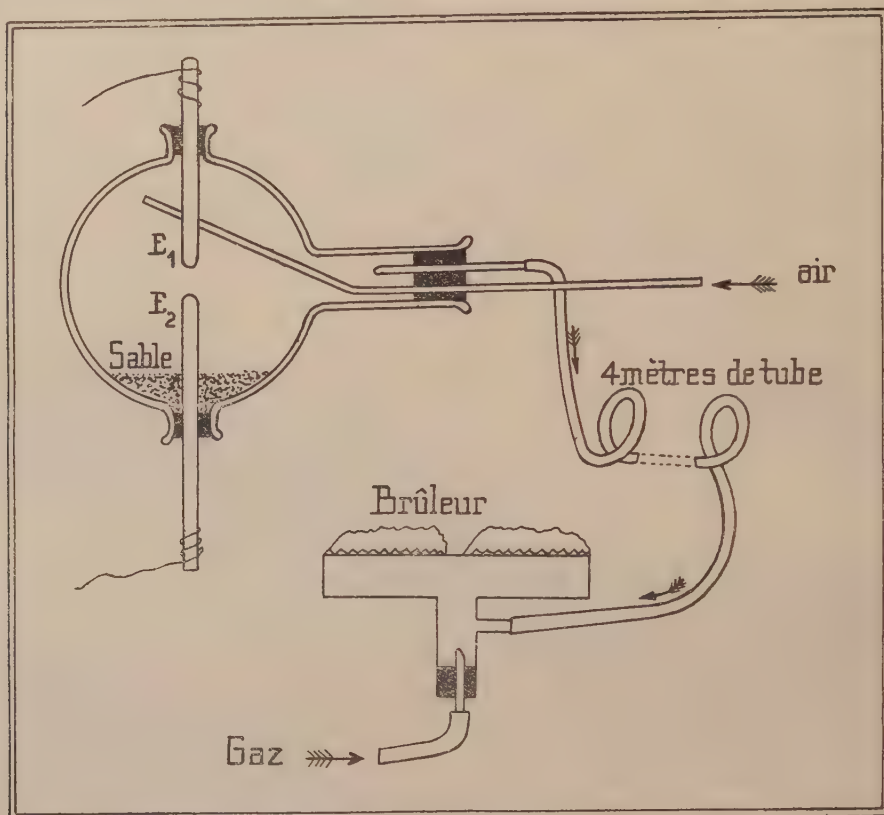


Fig. 3. — Dispositif destiné à la production de la flamme.

Le courant d'air qui va au brûleur, traverse un ballon, à l'intérieur duquel on fait jaillir l'étincelle, entre deux électrodes du métal à étudier. L'air entraîne vers le brûleur la poussière métallique produite par l'étincelle. Les grains trop gros sont déposés dans une série de spirales, que fait le tube abducteur.

Les électrodes E_1 , E_2 , entre lesquelles jaillit l'étincelle, sont constituées par le métal que l'on se propose d'étudier. Sous l'influence de l'étincelle, le métal est pulvérisé. Les poussières sont entraînées par le courant d'air, qui les conduit au brûleur. La poussière métallique ainsi produite est d'une ténuité telle qu'elle ne nuit pas à la distinction parfaite des deux principales zones de la flamme.

Dans quelques cas, le ballon a été remplacé par un flacon absorbant de Dupont, contenant le métal à étudier, finement pulvérisé.

La figure 8 page 34 montre la reproduction d'un spectre de flamme obtenu par cette méthode.

2. L'arc électrique. — La figure 4 montre le schéma du dispositif destiné à la production de l'arc et l'étincelle électrique, utilisé au cours de ces recherches.

Il a été fait usage principalement de l'arc alimenté en courant continu, sous une intensité de 6 ampères.

L'arc jaillissait directement entre deux électrodes métalliques, constituées par l'alliage à étudier ⁽¹⁾ et dont l'écartement a toujours été maintenu constant (2 millimètres) à l'aide d'une plaque en porcelaine, introduite entre les électrodes, au moment de leur mise en position.

Pour l'étude de la variation des spectres sous l'influence des conditions physiques (distance explosive, intensité du courant, refroidissement des électrodes, etc...), on a eu recours à des courants dont l'intensité allait jusqu'à 20 ampères, ainsi qu'à l'arc alimenté en courant alternatif.

Pour la plupart des métaux et alliages étudiés, l'arc direct entre électrodes métalliques donne des résultats satisfaisants.

Dans le cas des métaux à points de fusion peu élevés, on a eu recours aux électrodes de charbon, suivant la technique d'Eberhard, telle qu'elle est utilisée au laboratoire de M. G. Urbain ⁽²⁾.

Ces électrodes sont des charbons homogènes, de 6 millimètres de diamètre. On coupe les baguettes du commerce en fragments de 4 à 5 centimètres de longueur. Le charbon constituant l'électrode positive est percé d'un trou de 2 millimètres de diamètre et de 1 à 2 millimètres de profondeur. Dans ce trou on introduit de la limaille de l'alliage à étudier. A cause de la volatilisation non simultanée des différents constituants des alliages, l'obtention de photographies spectrales également poussées exige dans ce cas une certaine habileté de la part de l'expérimentateur.

Pour l'étude de quelques carbures métalliques pulvérisés, les charbons ont été avantageusement remplacés par des électrodes en magnésium métallique ⁽³⁾.

3. L'étincelle électrique. — Le dispositif destiné à la production de l'arc et de l'étincelle électrique est indiqué schématiquement dans la figure 4.

Un petit transformateur B₂ est alimenté soit en courant alternatif à 40 périodes, soit en courant continu, interrompu par un interrupteur à mercure I. Ce transformateur sert uniquement à élever le voltage du courant du secteur de 110 à 250 volts. Le courant produit dans son enroulement secondaire est introduit dans le circuit primaire du transformateur proprement dit. Un rhéostat R₂, qui joue le rôle de potentiomètre, sert à régler le voltage aux bornes de celui-ci.

Le transformateur est capable de fournir dans son circuit secondaire un courant dont la tension peut aller jusqu'à 20.000 volts. Son enroulement représente une capacité de 0,02 microfarad.

⁽¹⁾ Voir aussi : A. DE GRAMONT, *Sur les spectres d'arc direct des métaux à point de fusion peu élevé*. C. R., 170, 1920, pp. 31 à 38.

⁽²⁾ Voir aussi : J. BARDET, *Atlas de spectres d'arc*, Paris, 1926 (G. Doin).

⁽³⁾ E. DUREUIL, *Sur l'emploi du magnésium comme électrodes supports en analyse spectrale*. C. R., 182, 1926, p. 1020.

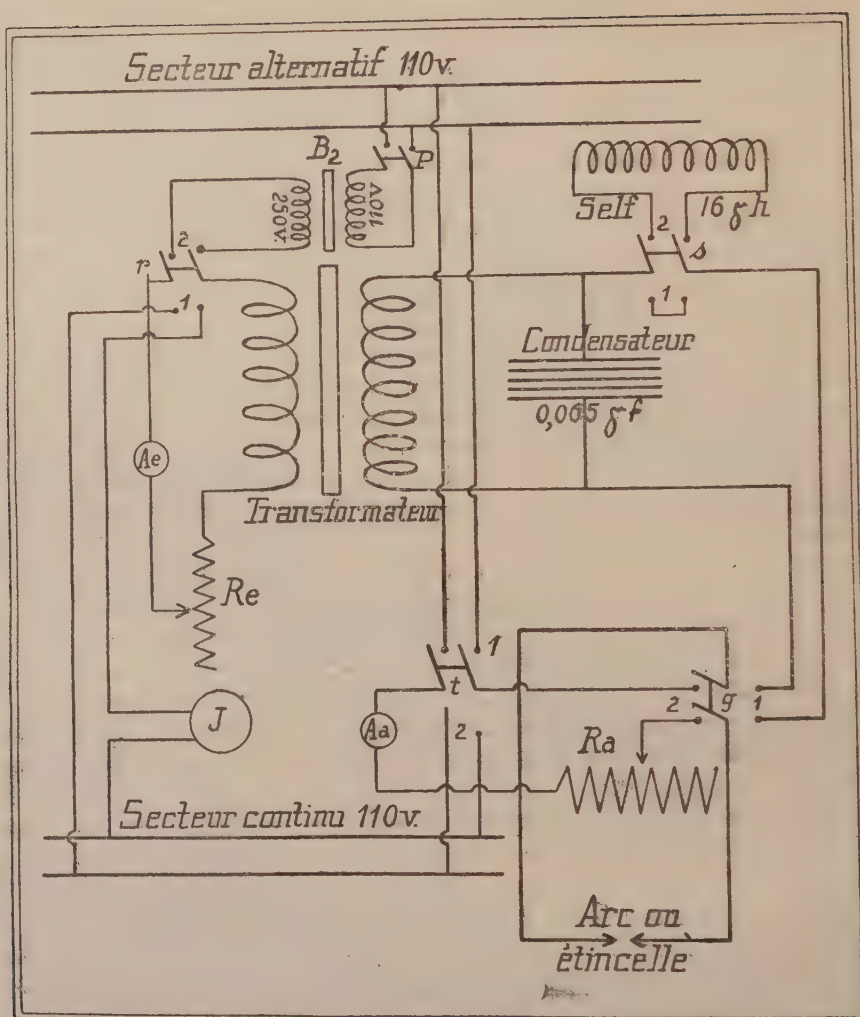


Fig. 4. — Dispositif destiné à la production de l'arc et de l'étincelle électriques.

POUR L'ARC — On branche les fils allant aux électrodes sur le circuit de l'arc, en plaçant le commutateur *q* en 2. Ce circuit comprend une série de rhéostats *R_a* et un ampèremètre *A_a*. Il peut être alimenté soit en courant continu, soit en courant alternatif, en plaçant le commutateur *t* soit en 2, soit en 1, suivant le cas.

POUR L'ÉTINCILLE — Le circuit primaire du transformateur comprend une série de rhéostats *R₁* et un ampèremètre *A_e*. Il peut être alimenté :

1. — En courant interrompu, en plaçant le commutateur *r* en 1. Le courant continu du secteur passe alors par l'interrupteur à mercure *I*.
2. — En courant alternatif, en le branchant sur le circuit secondaire de la bobine *B₂*, à l'aide du commutateur *p*, placé en 2. Le circuit primaire de cette bobine est branché alors sur le secteur alternatif, à l'aide du rupteur *p*.

Le courant produit dans le circuit secondaire du transformateur charge le condensateur. On fait débiter celui-ci sur l'étincelle, en plaçant le commutateur *q* en 1.

Pour obtenir l'étincelle condensée, on place le commutateur *s* en 1. Pour rendre la décharge oscillante, on introduit dans le circuit la bobine de self-induction, en plaçant le commutateur *s* en 1.

Le transformateur débite sur un circuit oscillant fermé, constitué par l'étincelle et par une batterie de condensateurs, couplée en parallèle sur celle-ci.

La batterie de condensateurs est constituée par deux groupes de dix plaques de cristal, ayant chacune une épaisseur de 0,45 cm. et dont la surface utile, recouverte de feuilles d'étain, est de 40×42 cm². Ces plaques sont enduites d'une couche de paraffine et placées dans une caisse en bois, à 2 centimètres l'une de l'autre.

Le calcul donne, dans ces conditions, une valeur de 0,065 microfarads pour la capacité de la batterie, résultat confirmé par la mesure directe.

Le circuit formé par l'étincelle et la batterie de condensateurs est faiblement oscillant, à cause de la self-induction que présente l'entrelacement de ses fils conducteurs. Les mesures directes ont donné 2 microhenrys comme valeur de cette self-induction inévitable. Pratiquement ce circuit n'oscille presque pas (Voir page 39) et nous appellerons, avec M. de Gramont, l'étincelle obtenue dans ces conditions, une *étincelle condensée*.

Pour rendre cette étincelle oscillante, on peut introduire dans le circuit de décharge une bobine de self-induction. Celle dont nous nous sommes servi est constituée par un cadre carré en bois, ayant 24 centimètres de côté, et sur lequel sont enroulées 10 spires d'un gros fil de cuivre nu. La valeur de sa self-induction, mesurée directement, est de 16 microhenrys. L'étincelle ainsi obtenue est *nettement oscillante*.

B. — SPECTROGRAPHES

4. Lentilles de projection. — L'image de la source lumineuse est projetée sur la fente du spectrographe à l'aide d'une lentille en quartz, montée sur un pied stable et munie d'un diaphragme iris.

La lentille employée pour les spectres de flamme avait une distance focale réduite (15 centimètres), de façon à avoir une image assez petite de la flamme et aussi claire que possible.

Pour les spectres d'arc et d'étincelle, il a été fait usage d'une lentille *L* à plus grande distance focale (1 mètre environ), placée d'une façon telle que l'image des électrodes *E*, projetée sur la fente *F*, soit légèrement agrandie. Pour ce réglage, une lampe à incandescence *l* était placée au delà du support à électrodes *S*, de la manière indiquée dans la figure 6.

5. Spectrographe pour le visible et l'ultra-violet approché. — La figure 5 montre l'appareil employé, construit par A. Werlein, sur les indications de M. G. Urbain, et dont la partie optique est toute en quartz.

Cet appareil comprend :

1. Le collimateur *C*, à objectif en quartz et portant la fente. Celle-ci peut être élargie ou serrée au moyen d'une vis micrométrique à tambour, donnant 1/200 de millimètre. Elle est munie d'un volet diviseur, qui permet d'obtenir cinq spectres juxtaposés, ayant chacun une largeur de 2 millimètres.

La mise au point se fait au moyen du bouton V. Une échelle divisée en demi-millimètres permet de réperer le tirage du tube collimateur.

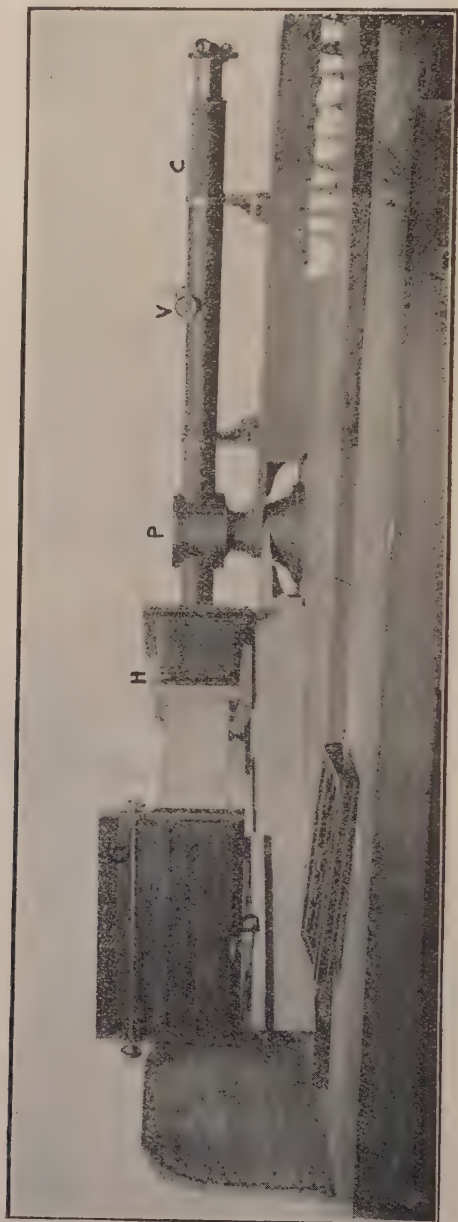


Fig. 5. — Spectrographe du Laboratoire de Chimie Minérale à la Sorbonne.
C tube du collimateur. — V vis micrométrique. — P boisseau du prisme. — H chambre photographique. — G porte-châssis.
— D cercle divisé, servant à réperer l'inclinaison de la chambre photographique.

2. Le prisme, du modèle A. Cornu a une hauteur de 65 millimètres. Sa base est un triangle équilatéral, ayant 60 millimètres de côté. Il est formé

par la juxtaposition de deux prismes de 30° , l'un en quartz droit, l'autre en quartz gauche, et dont les axes sont parallèles aux bases. Ces deux prismes sont placés sur une plate-forme mobile, à l'intérieur du boisseau *P* et maintenus par un bouton de pression. L'espace entre les deux prismes contient une couche très mince de glycérine.

Un arc de cercle divisé repère la position du prisme.

3. La chambre photographique *H*, pourvue d'un soufflet, est mobile autour de l'axe du prisme. Son inclinaison est lue sur un arc de cercle *D*, et un bouton de serrage la fixe en position.

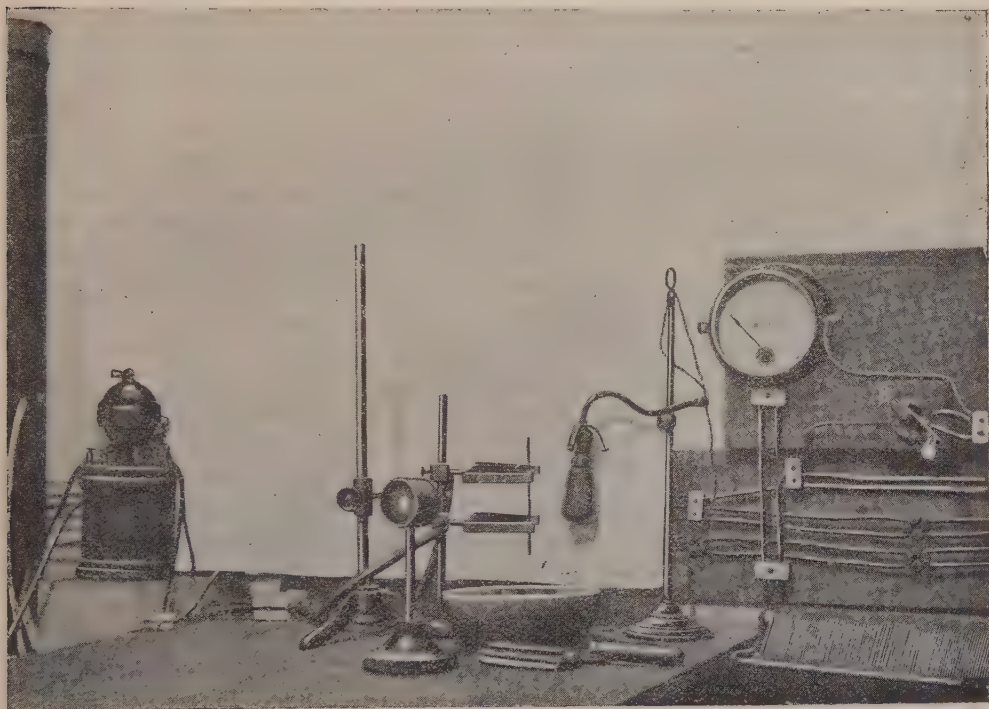


Fig 6. — Disposition des appareils.

L'image des électrodes *E* est projetée sur la fente du spectrographe, à l'aide d'une lentille en quartz *L* et d'une lampe à incandescence *l* — On voit aussi le transformateur *B*₁, l'interrupteur à mercure *I*, les ampèremètres *A*_a et *A*_r, et les rhéostats *R*_a et *R*_r.

4. Le porte-chassis *G* permet le déplacement du châssis *F* dans un plan vertical, de manière à pouvoir photographier plusieurs séries de spectres sur une même plaque.

Pratiquement, on peut obtenir vingt spectres juxtaposés l'un au-dessus de l'autre, sur une seule plaque photographique. Celle-ci est courbée pour prendre la forme de la diacaustique, au moyen de trois paires de taquets, placés à l'intérieur du châssis.

L'ensemble de l'appareil est monté sur un fort bâti de fonte, qui repose sur une grande plaque d'ardoise.

La dispersion donnée par ce spectrographe, réglé dans les conditions où il sert couramment dans le laboratoire de Chimie Minérale, est de 162 millimètres entre les deux raies du fer $\lambda\lambda$ 2309,1 et 4957,8 Å.

A cause de la fixité du porte-châssis, qui fait corps avec la chambre photographique, ce spectrographe ne peut être avantageusement employé que pour la région spectrale comprise entre les raies du fer λ 2309,1 et λ 6380 Å.

6. Spectrographe pour l'ultra-violet lointain. — Pour l'étude de la région spectrale comprenant les raies les plus réfrangibles, c'est-à-dire celles qui ont une longueur d'onde moindre que λ 2309, il a été fait usage, dans quelques cas intéressants (Mg, Zn, Cd), d'un petit spectrographe à optique en quartz, construit par la maison A. Hilger de Londres ⁽¹⁾.

7. Note sur le réglage du spectrographe. — On s'assure d'abord que l'objectif de la chambre photographique est uniformément éclairé par le faisceau lumineux sortant du prisme. On procède ensuite à la mise en place de la plaque photographique, en examinant à l'aide d'un verre dépoli l'emplacement de la partie visible du spectre et en se servant des mouvements circulaires de la chambre photographique et de la plate-forme qui supporte la prisme.

On met alors au point une raie du milieu du spectre, par une série de poses avec des tirages de la chambre de millimètre en millimètre.

Ceci fait, on cherche à placer cette raie au minimum de déviation, en variant la position du prisme de 20' en 20'.

On procède ensuite au réglage du collimateur, en employant la méthode de Schuster ⁽²⁾ et en suivant les indications données par Néculcéa ⁽³⁾.

La méthode de Schuster comporte les opérations suivantes :

1. On choisit deux positions symétriques du prisme, par rapport à la position du minimum de déviation.
2. On prend une série de photographies dans l'une de ces positions, en faisant varier le tirage du tube collimateur.
3. On fixe ce tube dans la position qui donne le maximum de netteté, on fait tourner le prisme autour de son axe jusqu'à l'autre position symétrique, et on prend une nouvelle série de photographies, en faisant varier le tirage de la chambre.

Le tirage de la chambre photographique qui assure le maximum de netteté une fois fixé, on fait retourner le prisme à sa position primitive et on prend une nouvelle photographie. Si la netteté n'a pas varié, le collimateur est réglé. Si non, on doit reprendre son réglage.

(1) Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma vive gratitude à M. Chalonge, préparateur à la Sorbonne, qui a mis obligeamment cet appareil à ma disposition.

(2) A. SCHUSTER, *Phil. Mag.* (V), 7, 1879, p. 95.

(3) A. NÉCULCEA, Thèse, Paris, 1908, p. 137.

Finalement le collimateur se trouve réglé pour la raie qui occupe le milieu de la plaque photographique, le prisme occupe la position du minimum de déviation pour cette ligne et l'objectif de la chambre photographique est mis au point pour la même raie. Il reste donc à mettre au point les parties du spectre qui se trouvent d'un côté et de l'autre de cette ligne.

Pour cela, on prend une série de photographies avec des inclinaisons différentes de la plaque, et on choisit celle qui donne la plus grande netteté. Ces photographies indiquent en même temps des sections successives de la diacaustique. Ces sections sont données par des raies qui se trouvent au point à chacune des poses et il suffit de reporter graphiquement en vraie grandeur leur place, pour avoir approximativement la forme de la diacaustique cherchée.

On règle alors la position des taquets du châssis de façon à donner à la plaque photographique la forme de cette courbe.

C. — TECHNIQUE PHOTOGRAPHIQUE

8. Plaques. — Les plaques photographiques employées (Jougla, bande mauve) permettent aisément la photographie des régions spectrales comprises entre les raies du fer λ 2309,1 et λ 4957,8 Å, avec des temps de pose de 40 secondes pour l'étincelle et de 15 secondes pour l'arc.

Pour l'étude de la région visible, au moyen du grand spectrographe, il a été fait usage des plaques panchromatiques « Lumière, Chroma. V. R. », sensibles aux radiations de toute longueur d'onde jusqu'à 6.800, dans le rouge.

Ces plaques exigent des temps d'exposition plus longs que les plaques courantes et doivent être manipulées dans l'obscurité complète. Leur développement se fait en les laissant dans le révélateur pendant un temps déterminé par des essais préalables, en l'espèce 5 minutes.

9. Sensibilisateurs. — A cause de la rigidité du porte-châssis qui fait corps avec la chambre photographique, les observations ont été limitées dans le rouge à la raie 6380,9 Å du strontium, de sorte que nous n'avons pu tirer aucun parti des procédés modernes servant à la sensibilisation des plaques photographiques à base de dycyanine, pinacyanol, etc... ⁽¹⁾

Pour l'emploi du petit spectrographe, réglé pour la région de l'ultra-violet lointain, nous avons trouvé convenable de renoncer à la technique onéreuse des

⁽¹⁾ Voir entre autres : MEGGERS, *Bur. of Standards*, 14, 1917, p. 371.

KIESS et MEGGERS, *Bur. of Standards, Sc. Pap.* n° 324, 1918.

MERILL, *Bur. of Standards. Sc. Pap.*, n° 418, 1918.

WALTERS et DAVIS, *Bur. of Standards. Sc. Pap.* n° 422, 1922.

plaques Schumann ⁽¹⁾ et de lui préférer la technique recommandée par MM. Duclaux et Jeantet ⁽²⁾.

Ce procédé, basé sur la phosphorescence que présente l'huile de vaseline sous l'action des rayons ultra-violet, consiste à enduire l'émulsion des plaques photographiques ordinaires — ou bien orthochromatiques — d'une couche très mince d'huile de vaseline. On plonge à cet effet les plaques avant l'exposition, dans un bain d'éther de pétrole à 2 % d'huile de vaseline. On les retire, on les maintient pendant quelques minutes dans une position verticale afin de faire égoutter l'excès de solution et on les emploie ensuite comme n'importe quelle plaque ordinaire.

La couche d'huile devient phosphorescente aux endroits où elle est atteinte par les rayons ultra-violet du spectre. La couche de gélatino-bromure, qui se trouve en dessous, est très sensible pour la lumière secondaire ainsi émise, de sorte que la plaque photographique est impressionnée.

Il ne reste ensuite qu'à enlever l'huile de la plaque, avant l'immersion dans le révélateur, ce qui se fait avec un tampon de ouate, imprégné d'éther de pétrole. Le développement se poursuit ensuite comme pour les plaques ordinaires.

L'application de cette méthode, à la fois simple et rapide, nous a fourni des belles photographies spectrales, dont les raies ne sont nullement élargies, comme on pourrait le croire (voir fig. 14 et 15, pp. 89 et 90)).

Nous avons obtenu ainsi le doublet $\lambda\lambda$ 1857,4-1853,9 Å de l'aluminium ; mais nous n'avons pas pu photographier la raie λ 1849,5 du mercure, à cause de l'absorption de l'air.

Il est recommandable de laisser séjourner pendant 24 heures, dans un endroit obscur, avant le développement, les plaques destinées à servir aux mesures photométriques.

10. Révélateur. — Nous avons fait usage du révélateur à l'hydroquinone, recommandé par la maison Lumière, dont la composition est la suivante :

Eau	1 000 cm ³
Hydroquinone	10 gr.
Sulfite de sodium anhydre	40 »
Carbonate de sodium anhydre	55 »

Le révélateur a été renouvelé pour *chaque plaque*. La durée du développement a toujours été de 3 minutes.

⁽¹⁾ V. SCHUMANN, *Zur Photographie der Brechbarsten Strahlen*, *Photogr.-Fortschau*, 41, 1890, pp. 71 à 80.

⁽²⁾ J. DUCLAUX et P. JEANTET, *Plaques photographiques pour l'ultra-violet extrême*. *Journ. de Physique*, 2, 1921, pp. 156-158.

CHAPITRE II

LECTURE DES SPECTROGRAMMES

A. — REPÉRAGE DES RAIES

Le problème qui se posait était de suivre les variations de l'intensité des raies spectrales d'un métal connu, dans les spectres des différents alliages renfermant diverses proportions de ce métal. Il s'agissait donc de reconnaître ces raies, plutôt que d'en mesurer les longueurs d'onde.

On a donc été amené à photographier le spectre du métal en question à côté des spectres d'une série de ces alliages. On a suivi ensuite au microscope les variations que présentait l'intensité de ces raies dans les différents spectrogrammes.

Pour la reconnaissance de ces raies, c'est-à-dire pour la détermination de leur longueur d'onde, on a fait usage d'un spectre de référence, photographié sur la même plaque.

Le spectre d'arc du fer, constamment employé dans notre laboratoire, présente à ce point de vue de grands avantages : il est très riche en raies dans toute la région spectrale qu'on peut photographier sur les plaques ordinaires, et il a fait l'objet de très nombreuses déterminations de longueurs d'onde, surtout à l'incitation des différentes commissions internationales de Physique Solaire réunies depuis 1904 ⁽¹⁾.

Ce spectre présente néanmoins très peu de raies dans les régions des radiations plus réfrangibles que λ 2300 Å et moins réfrangibles que λ 4960 Å. Nous avons utilisé comme spectre de référence dans la première de ces régions, celui du cobalt, et dans la seconde celui du baryum, très riches en raies.

⁽¹⁾ Voir, entre autres : CH. FABRY et H. BUISSON, *Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer, pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques*. C. R., 143, 1906, pp. 165 à 167 ; *Astrophys J.* 325, 1907, pp. 362-363 ; *Un. f. Sol. Res* ; 2, 1908, pp. 138 à 170.

KAYSER et RUNGE, *Ueber die Spectren der Elemente*, Berlin, 1908. Ce célèbre mémoire est accompagné par un magnifique atlas photographique du spectre normal du fer.

W.-F. MEGGERS, C. C. KIESS et K. BURNS, *Redetermination of secondary standards of wave length, from the new international iron arc Bur. of Standards*, Sc. P., n° 478, pp. 263 à 273, vol. 19.

Pour simplifier ces mesures, on a adopté la méthode de M. G. Urbain ⁽¹⁾ qui consiste à faire une épreuve agrandie 15 fois du spectre de référence obtenu avec le spectrographe du laboratoire. Ce spectre est gradué en unités Ångström. On y a inscrit les longueurs d'onde et l'emplacement d'un grand nombre de raies.

De plus, on y a indiqué la place des raies appartenant aux métaux que nous avions à étudier, dont les longueurs d'onde ont été puisées dans les tables d'Exner et Hascheck ⁽²⁾, avec des nombreuses corrections, d'après les travaux et les recueils les plus récents ⁽³⁾.

En ayant sous les yeux le spectre ainsi annoté, il est facile de reconnaître les raies cherchées. Lorsqu'il y a doute sur l'identité d'une raie, on a recours à des interpolations entre deux raies connues du spectre de référence, en faisant usage d'une vis micrométrique, qui déplace la platine du microscope, servant à la lecture des spectres.

Dans le cas plus délicat de la détermination des raies ultimes, le spectre de chacun des alliages a été encadré entre un spectre du fer et le spectre du métal dont on cherchait les raies.

La question de l'appréciation de l'intensité des raies spectrales formant un des points principaux du présent travail, nous allons l'examiner de plus près dans ce qui suit.

B. — DE L'INTENSITÉ DES RAIES SPECTRALES

1. Tables spectroscopiques. — Tous les spectroscopistes sont d'accord à dire que la détermination de l'intensité des raies spectrales est l'un des points les plus faibles de la technique spectroscopique.

Les auteurs de tables donnant l'intensité des raies ont apprécié, dans la plupart des cas, ces intensités par comparaison, et en se basant sur des critères choisis d'une manière empirique.

On a indiqué en général par **0** ou par **1** l'intensité des raies les plus faibles et par des chiffres croissants celle des raies de plus en plus fortes. Ces échelles empiriques ne dépassent généralement pas 10 degrés ; on a fait cependant usage de graduations allant jusqu'à 1.000. C'est notamment le cas des tables d'Exner et Hascheck.

Le plus souvent on a pris en ligne de compte non seulement le noircissement des raies, c'est-à-dire l'opacité provoquée par les grains d'argent réduit sur les plaques, mais encore la largeur, la netteté, etc., de ces raies.

⁽¹⁾ G. URBAIN, *Introduction à l'étude de la Spectrochimie*, Paris, 1911 (A. Hermann).

⁽²⁾ F. EXNER et E. HASCHECK, *Die Spektren der Elemente bei normalen Druck*, Leipzig et Vienne, 1911-1912 (F. Deuticke).

⁽³⁾ F. STANLEY, *Lines in the arc spectra of elements*, Londres, 1911 (A. Hilger).

H. KAYSER et F. KONEN, *Handbuch der Spektroskopie*, tome 7, Leipzig, 1924 (S. Hirzel).

K. PASCHEN et R. GOTZE, *Serienetze der Linienspektren*, Berlin, 1922 (J. Springer).

A. FOWLER, *Report on series in lines spectra*, Londres, 1922 (Réimprimé en mars 1927).

D'autres expérimentateurs ont voulu apprécier l'intensité de lignes spectrales d'après la quantité de l'argent réduit. Il y a cependant des raies très fines, extraordinairement noires, à côté d'autres, faibles mais très élargies, que personne ne voudra prendre pour des raies intenses.

2. Incompatibilité des tables. — La plus grande difficulté n'est cependant pas là, car il ne serait pas difficile de tomber finalement d'accord sur la meilleure manière d'apprécier l'intensité des raies spectrales et d'en exprimer les résultats. Quelle que soit la méthode adoptée, il serait à souhaiter, d'après ce qui a été dit au chapitre précédent, qu'on puisse obtenir une mesure de l'intensité de l'émission de telle ou telle raie spectrale *par l'atome*, sous l'action de différentes causes extérieures : action thermique, champ électrique, bombardement électronique, absorption lumineuse, etc...

Mais, si les théories actuelles sur l'origine des spectres, en dépassant quelque peu le stade interprétatif, sont arrivées à faire prévoir dans une certaine mesure la fréquence — ou, ce qui est équivalent, la longueur d'onde, — de la radiation émise par une catégorie d'atomes donnés, sous une excitation donnée, elles sont insuffisantes quant à la prédiction de l'intensité avec laquelle cette radiation sera émise.

On doit donc se limiter aux résultats d'expérience, obtenus dans des cas particuliers, *en spécifiant dans chaque cas les conditions où l'on s'est placé pour l'étude.*

Malheureusement, on n'a pas attribué à ces conditions d'expérience leur juste valeur, de sorte que les tables d'intensité dont on dispose aujourd'hui, même quand elles ont adopté une échelle commune pour les intensités, sont *incompatibles*.

Cette incompatibilité est la conséquence de la superposition de trois groupes de causes d'erreurs :

3. Erreurs dues à l'appareillage. — Il y a d'abord les propriétés de la source de lumière, qui varient d'un cas à l'autre et dont l'influence sur l'intensité et l'aspect des différentes raies est considérable. Selon la nature du courant employé, la construction du transformateur, le système d'interrupteur, la capacité et la construction des condensateurs, etc., certaines raies spectrales sont plus intenses ou plus faibles que les autres, suivant le cas.

L'influence de ces conditions fait l'objet d'un chapitre spécial. Il suffit pour le moment de dire que le spectre d'étincelle peut présenter presque toutes les transitions jusqu'au spectre d'arc. Un transformateur ayant un enroulement fait avec un gros fil, ou une bobine de self-induction introduite dans le circuit de charge, fournit des spectres qui ressemblent plutôt aux spectres d'arc qu'à ceux que donne l'étincelle produite par un transformateur à enroulement fin et alimenté en courant continu, avec un bon interrupteur.

Comme presque tous les auteurs de tables spectroscopiques n'ont décrit que vaguement les installations dont ils se sont servis, il s'en suit que leurs résultats ne sont pas comparables à ceux qu'on peut obtenir dans des circonstances différentes.

En jugeant d'après les résultats obtenus au cours des présentes recherches, il nous paraît que parmi les auteurs de tables spectroscopiques, ceux qui ont travaillé avec l'installation la plus semblable à la nôtre sont MM. Eder et Valenta ⁽¹⁾.

Le système de dispersion adopté a aussi une grande influence sur les spectres. C'est ainsi que les raies de la région ultra-violette sont beaucoup plus intenses dans les spectrogrammes obtenus avec un prisme en quartz que dans ceux que donnent les réseaux.

4. Erreurs dues à la sensibilité des plaques. — Dans les premières tables spectroscopiques, qui se rapportaient seulement à la région visible, l'intensité marquée pour les raies observées était le résultat d'une appréciation faite à l'œil. On peut facilement se rendre compte de la grossièreté de ces évaluations, lorsque l'on pense qu'on a eu à comparer entre elles les intensités de raies de couleurs différentes : rouge et bleue par exemple.

Les ouvrages postérieurs renferment les résultats des observations faites sur des photographies spectrales, soit au microscope — donc à l'œil — soit à l'aide de spectrophotomètres.

On conçoit aisément comment de nombreuses erreurs ont pu s'y introduire, principalement à cause des propriétés, alors malconnues, des émulsions sensibles.

Récemment, MM. H. Buisson et Ch. Fabry ont étudié ces propriétés et notamment les lois du noircissement des plaques photographiques, en fonction de l'éclairement, du temps de pose, et de la longueur d'onde de la radiation agissante ⁽²⁾.

Ces recherches ont montré que lorsqu'une couche sensible reçoit un éclairage monochromatique, son noircissement n'est pas toujours proportionnel à la quantité de lumière reçue. Ce phénomène est très accentué, surtout pour les cas de surexposition et de sous-exposition.

On peut dire qu'en général, plus la durée du développement augmente, plus la plaque est contrastée.

De plus, on peut dire qu'un certain éclairage, agissant pendant une seconde ne produit généralement pas le même effet qu'un éclairage 10 fois plus faible, agissant pendant dix secondes.

Ces constatations montrent les grandes variations que peut présenter l'intensité d'une même raie lorsqu'on fait varier la largeur de la fente, l'ouverture du diaphragme de la lentille de projection, le temps de pose et la durée du développement. Les expériences de MM. Buisson et Fabry ont mis encore en évidence une énorme variation de la sensibilité des plaques pour les radiations qui tombent dans les différentes régions du spectre.

⁽¹⁾ J. EDER et E. VALENTA, *Beitrag zur Photochemie und Spektralanalyse*, Vienne, 1904.

⁽²⁾ H. BUISSON et CH. FABRY, *Les lois du noircissement des plaques photographiques*. *Rev. d'Optique*, 3, 1924, pp. 1 à 27.

CH. FABRY et H. BUISSON, *Sur quelques propriétés des plaques photographiques*. *Journal de Physique*, 5, 1924, pp. 97 à 104.

Les plaques ordinaires ont une sensibilité maxima, et assez uniforme, pour les radiations comprises entre $\lambda\lambda$ 4500 et 4.000 Å. Cette sensibilité diminue progressivement lorsqu'on passe aux régions plus réfrangibles du spectre et atteint une valeur minima, qui se maintient à peu près constante entre les longueurs d'onde $\lambda\lambda$ 3.000 et 2.500 Å.

Comme conséquence de cette énorme variation de la sensibilité des plaques, on voit que l'on ne peut pas parler avec quelque précision de rapport d'intensités photographiques, lorsqu'il s'agit de radiations dont l'une est dans le spectre visible et l'autre un peu loin dans l'ultra-violet.

Si deux radiations donnent dans certaines conditions des noircissements égaux, ces noircissements deviennent complètement différents si, par exemple, on décuple les intensités d'émission ou les temps de pose. Au contraire, la notion de rapport d'intensité photographique conserve un sens assez bien défini dans l'étendue du spectre visible et dans le commencement de l'ultra-violet.

5. Erreurs dues à la lecture des spectrogrammes. — Lors de l'usage journalier que nous avons fait des tables d'Exner et Hascheck, pour la lecture de nos spectrogrammes, nous avons pu remarquer qu'elles assignent aux radiations plus réfrangibles que λ 3200 Å des intensités beaucoup plus faibles que celles que nous observions sur nos spectrogrammes.

En cherchant à nous rendre compte des causes de ce désaccord, nous avons fait la constatation suivante :

Pour la lecture de leurs spectrogrammes, MM. Exner et Hascheck se sont servis d'une puissante lanterne, à l'aide de laquelle ils les projetaient sur un mur et ils appréciaient à l'œil l'intensité des différentes raies.

Or, les expériences de MM. Fabry et Buisson ont montré qu'il y a de grandes différences dans la manière dont les diverses radiations agissent sur la plaque photographique :

Les radiations du spectre visible produisent un noircissement dans toute l'épaisseur de la couche sensible. Au contraire, si la plaque a été impressionnée par des radiations ultra-violettes de faible longueur d'onde, on constate que l'émulsion n'a été noircie que superficiellement.

Cette différence ne joue aucun rôle dans l'observation des plaques à l'aide d'une loupe à la lumière diffuse du jour, comme c'est notre cas.

Au contraire, elle se fait nettement sentir lorsqu'on projette le spectrogramme à l'aide d'une source de lumière très puissante, comme l'ont fait MM. Exner et Hascheck.

Le désaccord entre nos observations et celles de ces auteurs est encore plus grand dans la région λ 3100 Å qui, d'après MM. Fabry et Buisson, correspond à une forte absorption exercée par les grains d'argent réduit.

6. Influence de la nature de l'alliage. — Aux considérations qui précèdent vient se joindre une autre, d'une nature un peu différente.

Il a toujours été dit, surtout depuis les recherches de M. de Gramont sur

les spectres de dissociation ⁽¹⁾, que le spectre d'un élément ne dépend nullement de la nature du composé dans lequel cet élément se trouve engagé.

Il faut cependant faire certaines réserves à ce sujet. Rappelons d'abord que M. de Gramont a travaillé surtout avec des substances amenées à l'état de fusion dans un mélange de carbonates et bornons-nous à signaler que M. J.-J. van Laar, par des études thermodynamiques, a montré que « dans les sels fondus, les atomes du métal agissent d'une manière indépendante et se comportent au point de vue de l'attraction intra-atomique de la même manière que les atomes du métal fondu ⁽²⁾ ».

Il est d'ailleurs à remarquer que rien ne prouve *a priori* l'exactitude de l'assertion précédente (de M. de Gramont), et qu'une conclusion définitive à ce sujet ne peut être tirée qu'après l'étude de chaque cas particulier.

Il est vrai qu'avec le chlorure mercurieux, nous avons obtenu le même spectre du Hg qu'avec le chlorure mercurique. Il est aussi vrai que les oxydes stanneux et stannique nous ont fourni des spectres du métal, identiques à tous les points de vue.

Il arrive néanmoins qu'en étudiant des alliages métalliques, nous avons rencontré un cas où le spectre de l'alliage est singulièrement lié au diagramme de constitution. C'est celui des alliages de cuivre et de silicium.

Tant que le diagramme ⁽³⁾ indique la présence du composé défini Cu^3Si dans un alliage, le spectrogramme respectif accuse aux raies du Si^{++} une intensité beaucoup plus grande que le spectrogramme obtenu avec le Si métallique pur.

Dans la figure 7, on peut remarquer que pour une même intensité des raies $\lambda\lambda$ 2514 à 2528, émises par l'atome neutre Si, la raie λ 3086, due à l'atome doublement ionisé, Si^{++} , est beaucoup plus intense dans le spectre de l'alliage ⁽⁴⁾ que dans le spectre du silicium métallique.

Il paraît donc que, sous l'influence de l'étincelle, le composé Cu^3Si libère des atomes ionisés Si^{++} en plus grand nombre et avec plus de facilité que le silicium métallique. En revenant à l'état neutre, ces atomes émettent les raies qui leur sont caractéristiques.

Cette libération d'atomes ionisés est tellement facile que les raies dues au Si^{++} sont présentes même dans le spectre d'arc des alliages en question, alors qu'elles manquent dans celui du silicium métallique et ne figurent dans aucune table de spectres d'arc.

Il est possible que des phénomènes semblables soient obtenus surtout avec des composés dits « endothermiques » et dans ce cas, on aurait là une méthode pour les déterminer, beaucoup plus simple que les études calorimétriques ou les procédés connus en Métallographie sous le nom « d'analyse thermique ».

Des composés analogues peuvent prendre naissance dans certains cas, même

⁽¹⁾ A. DE GRAMONT, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 118, 1894, pp. 591 et 746 ; 119, 1894, p. 68 ; 120, 1895, p. 778 ; 121, 1895, p. 121.

⁽²⁾ J. J. VAN LAAR, *Chem. Weekblad*, 21, 1924, pp. 339 à 341.

⁽³⁾ E. RUDOLFI, *Die Silicide des Kupfers*. *Zs. f. anorg. Ch.*, 53, 1907, pp. 216 à 227.

C. VIGOUROUX, *C. R.*, 144, 1907, pp. 917 et 1214.

⁽⁴⁾ Cuivre à 14 % de Si.

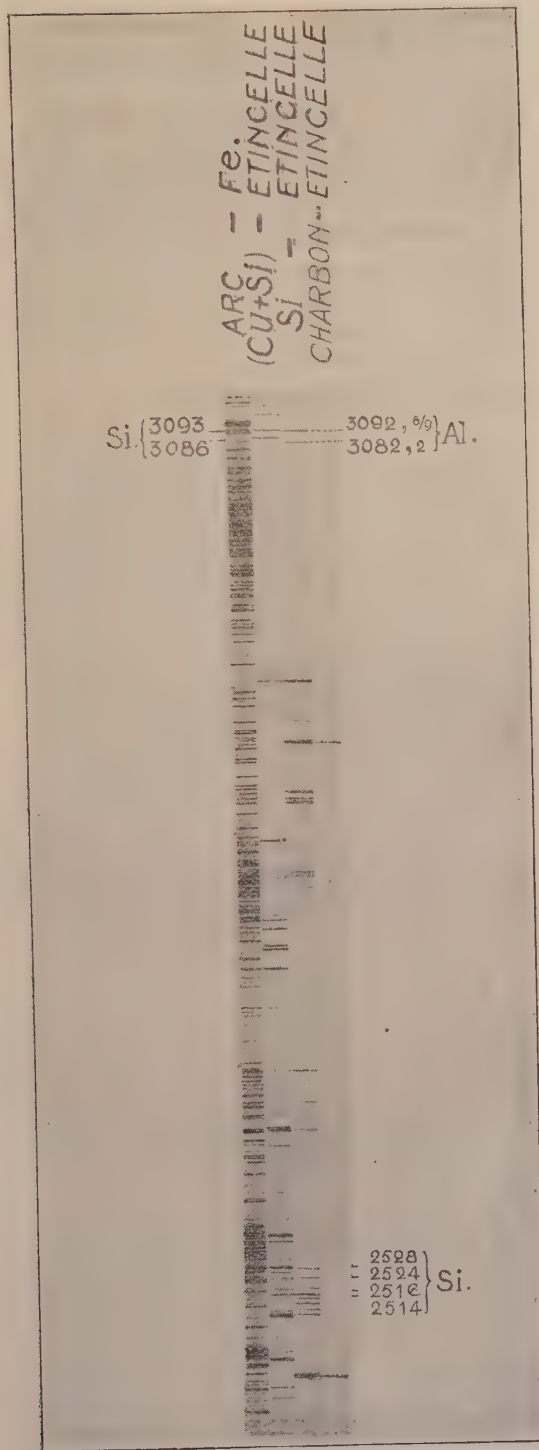


Fig. 7. — Spectres du Silicium.

Pour une même intensité des raies $\lambda\lambda$ 2514, 2516, 2524 et 2528 dans les spectres du Silicium pur et du Cuivre à 13.0% Si, la raie λ 3086 est plus intense dans le second spectre que dans le premier.

quand l'un des métaux se trouve à l'état de traces dans l'autre ⁽¹⁾ et l'on conçoit alors l'influence que peuvent avoir les impuretés sur l'intensité des raies spectrales de métal.

Les recherches sur les alliages métalliques, poursuivies au moyen des Rayons X, ont montré d'autre part que dans le cas des solutions solides de petites quantités de métal dans un autre, les atomes du premier se substituent à certains atomes du second dans la structure de l'édifice cristallin de celui-ci.

On ignore encore aujourd'hui la manière dont sont liés ces atomes les uns aux autres ; mais on peut affirmer avec certitude qu'ils se trouvent dans un état d'excitation. Il se peut donc que dans les spectres respectifs, certaines raies, et notamment celles qui appartiennent aux séries secondaires, soient plus intenses que dans le spectre donné par le métal pur.

Il y a là une question qui, à notre avis, mérite d'être étudiée de plus près.

(1) Voir à ce sujet l'ouvrage magistral de M. C. DESCH, Professeur à la Faculté de Métallurgie de Sheffield : *Intermetallic Compounds*, Londres., 1914, (Longmans Green).

CHAPITRE III

INFLUENCE DES FACTEURS ÉNERGÉTIQUES SUR LA STRUCTURE DES SPECTRES

D'après les considérations qui précèdent, on peut aisément se rendre compte de la grande influence qu'ont sur la structure des spectres les facteurs énergétiques qui provoquent leur émission dans les sources de lumière.

En effet, pour qu'une raie déterminée d'un atome donné soit émise, il faut que cet atome reçoive de la source une quantité d'énergie bien déterminée, sous une forme quelconque : bombardement électronique ou ionique, champ électrique, radiation, etc...

Quelle que soit la forme sous laquelle l'atome reçoit cette énergie, la radiation qui l'émet dépend uniquement de sa quantité, de sa valeur.

Le nombre des raies et le numéro d'ordre des spectres émis par un atome donné, dans une source de lumière donnée, dépendent essentiellement de la valeur maxima que peut atteindre la « cause excitatrice » ⁽¹⁾ qui lui est fournie par cette source, à un moment déterminé.

A. — SPECTRES DE FLAMME

1. Influence de la température. — C'est ainsi que dans la flamme du brûleur Bunsen, les atomes n'émettent généralement que les raies correspondant aux valeurs les plus petites de l'excitation, surtout si la substance est introduite d'une manière brutale dans la flamme, ce qui produit un refroidissement brusque de celle-ci.

En introduisant dans cette flamme des solutions salines pulvérisées avec soin, M. Ch. de Watteville ⁽²⁾ avait observé que le spectre du cône lumineux

⁽¹⁾ M. M.-N. SAHA (*Phil. Mag.*, 30, 1920, pp. 472 à 488), appelle « stimulus » toute cause capable de provoquer l'émission d'une raie spectrale par un atome.

⁽²⁾ CH. DE WATTEVILLE, Thèse, Paris, 1904 et *C. R.*, 135, 1902, pp. 1329 à 1332.

G.-A. HEMSALECH et CH. DE WATTEVILLE, *Sur les spectres de flamme du fer. C. R.*, 146 p. 859.

G.-A. HEMSALECH et CH. DE WATTEVILLE, *Sur les spectres de la flamme du calcium. C. R.* 147, 1908, p. 188.

est beaucoup plus riche en raies que celui de l'enveloppe. Cela tient à ce que celui-ci est le siège de phénomènes électriques ⁽¹⁾, qui augmentent l'énergie émise par les réactions chimiques de la combustion dans toute la flamme.

Les spectres des flammes plus chaudes que celle du brûleur Bunsen sont encore plus riches en raies et en contiennent quelques-unes dont l'excitation nécessite des quantités d'énergie plus grandes ⁽²⁾.

2. Nouveau spectre de flamme du magnésium. — C'est ainsi qu'en employant le dispositif déjà décrit (page 16) nous avons obtenu la raie du magnésium λ 4481

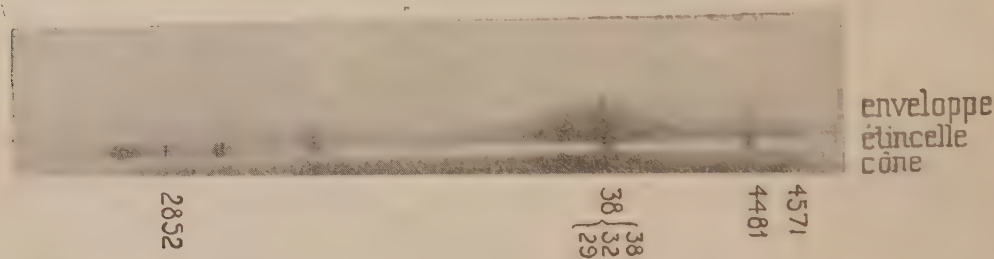


Fig. 8. — Nouveau spectre de flamme du magnésium.

Ce spectre a été obtenu à l'aide du dispositif montré par la figure 3. — On y voit la raie λ 4481, caractéristique de l'étincelle.

dans le spectre de toute la flamme, aussi bien dans le spectre du cône, que dans celui de l'enveloppe. La figure 8 en montre une reproduction photographique.

⁽¹⁾ M^{lle} C.-E. BLÜCKER, *Zs. f. Physik*, 27, 1924, p. 195.

⁽²⁾ W. N. HARTLEY, *Flame spectra at high temperatures. Proc. Roy. Soc. A.*, 184, 1893, pp. 5, à 7; *Phil. Trans. A.* 185. 1894, pp. 161 à 212 et 854.

W. N. HARTLEY et C. RAMAGE, *Flame spectra at high temperatures. Trans. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 61.

E. BAUER, Thèse, Paris, 1912.

G.-A. HEMSALECH et Ch. DE WATTEVILLE, *Sur l'existence des raies d'étincelle dans les flammes de diverses températures et sur les modifications qu'elles y éprouvent. C. R.*, 146, 1908, p. 1389.

G.-A. HEMSALECH et Ch. DE WATTEVILLE, *Etude spectroscopique des flammes de diverses natures. C. R.*, 146, 1908, p. 748.

G.-A. HEMSALECH et Ch. DE WATTEVILLE, *Sur les spectres de raies du calcium, donné par le chalumeau oxyacétylénique. C. R.*, 149, 1909, pp. 1112 à 1115.

G.-A. HEMSALECH et Ch. DE WATTEVILLE, *Sur le spectre du fer, observé dans la flamme du chalumeau oxyhydrique. C. R.*, 146, 1908, p. 296.

H. AUERBACH, *Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur. Zs. für Wiss. Photogr.*, 7, 1909, pp. 30 à 39 et 41.

J. MEUNIER, *Spectres d'émission dans la flamme de l'hydrogène. Bull. Soc. Chim.*, 25, 1919, p. 55.

J. MEUNIER, *Sur la recherche et le dosage du strontium par la méthode spectrographique dans la flamme de l'hydrogène. C. R.*, 182, 1926, p. 1160.

A. DE GRAMONT, *Sur l'emploi du chalumeau acétylénique en analyse spectrale. Applications à la Minéralogie. C. R.*, 176, 1923, p. 1104.

A. BRUN, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.*, juin 1917.

Il est à remarquer que cette raie est caractéristique pour l'étincelle et qu'on l'a rarement obtenue dans le spectre d'arc, seulement sous l'eau, limitée au voisinage immédiat des électrodes ⁽¹⁾.

Avec le même dispositif nous avons obtenu des résultats semblables pour le Bi, Zn, Cd, Al, Cu, etc... ⁽²⁾.

Cela tient à la meilleure pulvérisation du métal, due à l'étincelle, ce qui empêche le refroidissement brutal de la flamme, qui se produit dans le cas des autres dispositifs.

B. — SPECTRES D'ARC

3. Influence de la valeur de la chute de potentiel aux électrodes. — Pour l'arc et l'étincelle, l'expérience prouve que le rôle principal dans l'émission des différentes raies est joué par le champ électrique qui régit l'espace compris entre les deux électrodes.

Il s'en suit donc que toute cause capable d'avoir une influence sur la valeur et la distribution de ce champ est susceptible de provoquer des changements dans les spectres émis.

Pour l'arc, les facteurs qui jouent un rôle principal à ce sujet sont : le voltage appliqué aux électrodes, donc la distance de celle-ci et leur température.

L'écartement des électrodes a une influence directe sur la chute de potentiel entre celles-ci ⁽³⁾.

Il peut, par conséquent, provoquer ou empêcher, selon le cas, l'apparition des raies de potentiel plus élevé.

Mais il faut remarquer à ce sujet que la répartition de la chute de potentiel entre les électrodes n'est pas linéaire ⁽⁴⁾ et que le champ électrique est beaucoup plus puissant au voisinage immédiat des électrodes qu'au milieu de l'arc ⁽⁵⁾. Ceci explique pourquoi l'apparition des raies de potentiel plus élevé dans l'arc ordinaire, quand elle a lieu, est limité au voisinage des électrodes ⁽⁶⁾.

Lorsque l'on applique aux électrodes un potentiel très élevé, soit directe-

⁽¹⁾ J. HARTMANN et G. EBERHARDT, *Arc in Water. Astroph. Journ.*, 17, 1903, pp. 229 à 231.

⁽²⁾ Voir les tableaux des raies ultimes (pages 73 à 83).

⁽³⁾ TAKAMINE et FUKUNDA, *Spectra of constricted arc of metals. Japan J. of Physics*, 2, 1923, p. 111.

S. SHENSTONE, *Arc spectra of copper at low voltages. Nature*, 114, 1924, p. 501.

C. E. GUYE et L. ZEBRICOFF, *Sur la différence de potentiel de l'arc à courant continu entre électrodes métalliques. C. R.*, 145, 1907, p. 1330.

⁽⁴⁾ K. CROMPTON, *Theory of the electric arc. Phys. Rev.*, 23, 1923, pp. 261 et 382.

Voir à ce sujet l'ouvrage de M. Leblanc-fils *L'Arc Electrique*.

⁽⁵⁾ LENARD, *Ann. der Physik*, 7, 1903, p. 636.

⁽⁶⁾ J. HARTMANN et G. EBERHARDT, *Über das Auftreten von Funkenlinien in Bogenspektren. Sitzungs. Ber. der Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin*, 1903, pp. 40 42.

A. DE GRAMONT et G. A. HEMSALECH, *Sur les conditions d'émission des raies d'étincelle par l'arc électrique. C. R.*, 173, 1921, pp. 278 à 283.

H. BUISSON et Ch. FABRY, *Mémoire cité page 7*.

ment ⁽¹⁾, soit par l'intermédiaire d'un condensateur ⁽²⁾, les raies d'étincelle qui paraissent sur les spectrogrammes sont d'autant plus intenses et plus nombreuses que ce potentiel est plus élevé.

4. Influence de la nature du courant. — Ces phénomènes sont encore plus accentués si l'arc est alimenté en courant alternatif ⁽³⁾ ou lorsqu'on provoque l'explosion des fils métalliques très minces, en leur appliquant, aux deux bouts, un grand voltage ⁽⁴⁾.

M. Kimura a étudié récemment les spectres donnés par l'arc alimenté en courant alternatif, en lui ajoutant un condensateur monté en parallèle.

L'effet du condensateur se manifeste alors surtout par la suppression de la flamme de l'arc, et donc par l'augmentation de la chute de potentiel entre les électrodes. Au moment où cet état est atteint, l'arc a l'aspect d'une étincelle.

Avec l'arc alimenté en courant alternatif, sans condensateur, M. Kimura a obtenu les raies d'arc et celles de l'atome simplement ionisé. En introduisant le condensateur, le potentiel de la décharge est considérablement augmenté, les spectres d'ordre supérieur paraissent.

En général, on obtient facilement les spectres du deuxième ordre de presque tous les éléments avec un arc ayant une différence de potentiel de 110 volts entre les électrodes. Les voltages que nécessite l'excitation des spectres du troisième ordre sont beaucoup plus élevés. C'est ainsi que les spectres des atomes Zn^{++} et Cd^{++} , n'apparaissent pas, même à 440 volts, tandis que pour d'autres éléments on peut les obtenir avec une différence de potentiel de 220 volts.

Pour certains éléments, on a obtenu aussi les spectres du quatrième ordre (Sb^{+++} , Sn^{+++} , Bi^{+++} et Pb^{+++}).

5. Influence de la nature des électrodes. — Il faut encore remarquer que la distribution de la chute de potentiel dans l'arc dépend de l'ionisation des vapeurs métalliques qui s'y trouvent. Elle varie donc selon la nature des métaux qui entrent dans la constitution des électrodes ⁽⁵⁾.

Ce phénomène détermine, pour le cas particulier de chaque métal, la valeur de la chute de potentiel maxima et a une grande influence sur la sensibilité des

⁽¹⁾ A. KING, *Spectroscopic phenomena in high current arc*. *Astroph. J.*, 62, 1925 pp. 238 à 265.

⁽²⁾ M. KIMURA, *Spectra of intermittent arc shunted by a condenser*. — *Japan. J. of Physics*, 3, 1924, pp. 217 à 223.

⁽³⁾ Ch. DE WATTEVILLE, Thèse, Paris, 1904.

⁽⁴⁾ J.-A. ANDERSON, *A study of electrically exploded wires*. *Astrophys. Journ.*, 51, 1920, p. 37.

S. SMITH, *A study of electrically exploded wires*. *Astrophys. Journ.*, 61, 1925, pp. 186 à 203.

R. DECHÊNE, *Etude des spectres de fils explosés*. *Journ. de Physique*, 7, 1926, pp. 59 à 64.

TAKEO HORI, *On the Explosion spectra of Hg, Cu and Fe*. *Mem. Coll. of Science, Kyoto*, 9, 1926, pp. 379 à 403.

⁽⁵⁾ J. STARK et R. KÜCH, *Elektrische und spektrale Eigenschaften des Lichtbogens zwischen : Cd, Zn, Pb, Bi, Sb, Te, Se*. *Phys. Zeit.*, 6, 1905, pp. 438 à 443.

B.-E. MOORE, *Divers états d'excitation des atomes dans l'arc*. *Astrophys. Journ.*, 58, 1923, pp. 86 à 103 (Pb, Hg, Tl, Mg) et pp. 104 à 112 (H, air, vapeurs d'eau).

A. BLONDEL, *Sur l'arc dissymétrique entre charbons et métaux*, *C. R.*, 175, 1922, pp. 12 et 1615.

corps qui se trouvent à l'état de traces dans les électrodes, lorsqu'il s'agit des éléments dont les raies ultimes appartiennent à l'étincelle ⁽¹⁾.

M. M. Saha ⁽²⁾ considère l'ionisation comme un processus chimique réversible, qui s'effectuerait suivant l'équation :



U étant l'énergie dépensée pour l'ionisation. Sa valeur peut être déduite de celle du potentiel d'ionisation, déterminé par les expériences faites selon la méthode de Franck et Hertz ⁽³⁾.

Dans ces calculs, on assimile les électrons à un gaz monoatomique, dont le poids atomique serait 1/1836.

6. Influence de la pression. — Cette manière de voir relève l'influence que peuvent avoir la pression ⁽⁴⁾ et la nature de l'atmosphère au milieu de laquelle se produit la décharge sur le degré d'ionisation qu'on peut atteindre dans chaque cas. Il faut, naturellement, se rendre compte que l'excitation des différentes raies spectrales requiert dans le vide partiel qui sévit dans l'arc ⁽⁵⁾ des chutes de potentiel autres que celles qu'on trouve dans le vide par des déterminations directes.

La pression peut d'ailleurs faire varier même la longueur d'onde des raies émises. Cette question a beaucoup préoccupé, de tous temps, les spectroscopistes.

7. Influence de la nature du milieu. — L'influence de la nature de l'atmosphère au milieu de laquelle se fait la décharge a été mise en évidence par de très nombreuses recherches ⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ H. NAGAOKA et Y. SUGIURA, *Distribution of electric field in metal arcs* (Ag, Cu, Mg, Cr, Ni, Co, Fe, etc...), *Japan. of Physics*, 4, 1923, pp. 35 à 74.

⁽²⁾ MEGH NAD SAHA, *Ionization of the solar chromosphere*. *Phil. Mag.*, 40, 1920, pp. 472 à 488.

⁽³⁾ Voir le dernier chapitre du présent travail (page 104).

⁽⁴⁾ ST. PROCOPIU, *Sur la largeur des raies du spectre de l'arc électrique à diverses pressions*. *Journ. de Physique*, (VI), 5, 1924.

ST. PROCOPIU, *Les variations des spectres d'arc du mercure avec les conditions d'émission*. *C. R.*, 175, 1922, p. 217.

⁽⁵⁾ W. G.-DUFFIELD, T. H.-BURNHAM et A. H.-DAVIS, *The pressure upon the poles of metallic and composite arcs*. *Proc. Roy. Soc.*, 97, 1920, pp. 326 à 348. *Phil. Trans.*, 220, 1919, p. 109.

J. J. THOMSON, *Conduction of electricity through gases*, Cambridge, 1906, p. 444.

⁽⁶⁾ Voir, entre autres : J.-J. THOMSON, *op. cit.*, p. 455.

NATTERER, *Wied. Ann.*, 38, 1889, p. 63.

ST. PROCOPIU, *Sur l'aspect des raies de flamme, d'arc et d'étincelle, dans les spectres d'arc des métaux dans le vide*. *C. R.*, 176, 1923, p. 501.

ST. PROCOPIU, *Sur les spectres d'arc entre métaux dans divers milieux et dans le vide*. *Ann. de Physique*, (II), 4, 1924, pp. 89 à 134.

MC. LENNAN, *Arc spectra in vacuo and spark spectra in Helium of various elements*. *Proc. Roy. Soc.*, 98, 1920, p. 95.

J. HARTMANN et G. EBERHARD, *Mémoire cité* (page 25).

8. Influence de la lumière et de la température des électrodes. — L'ionisation des vapeurs métalliques qui occupe l'espace entre les électrodes est considérablement aidée par l'action de la lumière et par l'échauffement des électrodes. Le premier de ces phénomènes a été mis en évidence par Warburg ⁽¹⁾.

Le second dépend de la forme et des dimensions des électrodes, qui peuvent ainsi avoir une certaine influence sur la composition du spectre émis ⁽²⁾.

C. — SPECTRES D'ÉTINCELLE

9. Influence des facteurs déjà cités. — L'émission des raies spectrales dans l'étincelle étant due surtout au champ électrique qui domine l'espace compris entre les électrodes, il s'ensuit que toute cause capable de modifier la valeur et la distribution de ce champ, sera susceptible de donner des variations dans les spectres du phénomène lumineux.

Les différents facteurs déjà mentionnés au sujet des spectres d'arc ont une influence analogue sur les spectres d'étincelle ⁽³⁾.

10. Influence de la self-induction. — Pour le cas particulier de l'étincelle, il y a encore à considérer la nature de la décharge, *oscillante* ou simplement *apériodique (condensée)*.

MM. SCHUSTER et HEMSALECH, en étudiant la décharge d'un condensateur dans le circuit duquel ils avaient introduit une bobine de self-induction, ont remarqué que cette décharge se faisait en deux phases ⁽⁴⁾ :

1. Une première décharge, qui s'effectue avec une très grande vitesse ⁽⁵⁾ et à une chute de potentiel égale à celle qui existe entre les électrodes. Cette décharge initiale, qu'ils appellent *le trait de feu*, provoque la formation dans l'interspace des électrodes d'une *auréole* de vapeur métallique.

2. Une série de décharges ultérieures, que ces auteurs appellent *oscillations*,

⁽¹⁾ WARBURG, *Wied. Ann.*, 67, 1897, p. 385.

⁽²⁾ Voir aussi : L. DUNOYER et P. TOULON, *Sur le passage unilatéral du courant dans l'arc électrique, par suite d'une différence de température entre les électrodes*. *Journ. des Phys.*, 3, 1922, p. 389.

⁽³⁾ A. DE GRAMONT et G. A. HEMSALECH, *Sur le rôle des actions électriques dans l'émission et l'apparence de certains types de raies du magnésium*. *C. R.*, 173, 1921, pp. 507 à 511.

A. DE GRAMONT et G. A. HEMSALECH, *Sur l'évolution du spectre du magnésium sous l'influence d'actions électriques croissantes*. *C. R.*, 174, 1922, pp. 356 à 361.

H. KONEN, *Ein Beitrag zur Kenntniss spektroskopischer Methoden*. — *Bogen und Funken in Wasser*. *Ann. der Physik*, 9 (4), 1902, p. 742.

H. FINGER, *Ein Beitrag des Einflusses des Mediums auf die Linien in Funkenspectrum*. *Zeit. f. Wiss. Photogr.*, 7, 1909, p. 528.

L. et E. BLOCH, *Sur les spectres d'étincelles dans l'eau*. *C. R.*, 174, 1922, pp. 1456-1457 ; *Journ. de Phys.*, 3 (VI), 1922, pp. 309 à 325.

⁽⁴⁾ SCHUSTER et HEMSALECH, *Phil. Trans.*, 193, 1896.

⁽⁵⁾ Dans les expériences de ces auteurs, sa durée était de 4×10^{-7} secondes pour le doublet vert de l'azote.

et qui s'effectuent avec une moindre vitesse, à travers l'auréole ainsi formée. Comme les vapeurs métalliques qui constituent cette auréole sont conducteurs d'électricité, il résulte que ces décharges se font sous une chute de potentiel beaucoup plus petite que celle du trait de feu.

D. — SPECTRES D'ÉTINCELLE (suite)

Etude de la décharge à l'aide de l'oscillographe cathodique.

L'emploi de l'oscillographe cathodique imaginé par M. Dufour ⁽¹⁾ et récemment construit par la maison Beaudouin de Paris ⁽²⁾, nous a permis d'examiner de plus près les phénomènes qui se passent lors de la décharge de l'étincelle.

Cet appareil permet un enregistrement photographique direct, sous forme d'une courbe analytique, des déviations que subit un faisceau étroit de rayons cathodiques, quand il est soumis à l'action d'un champ électrique (ou magnétique) auxiliaire créé par le phénomène étudié. Comme ce faisceau est composé par des électrons, on peut dire que pratiquement il est dépourvu d'inertie et il peut être utilisé dans le domaine des fréquences allant jusqu'à un milliard de périodes par seconde.

Nous avons appliqué l'oscillographe cathodique à l'étude de la décharge donnée par le dispositif à étincelle décrit précédemment (page 18).

11. Décharge condensée. — Une première série d'expériences a été faite sur l'étincelle *condensée*, c'est-à-dire, une étincelle dont le circuit ne comprenait aucune self-induction introduite exprès.

Un contrôleur d'ondes a relevé des oscillations fort amorties, ayant une longueur d'onde de 850 mètres, ce qui correspond à une fréquence de 240 à 260.000 périodes par seconde.

L'enregistrement photographique est reproduit dans la figure 9. On y voit facilement la marche des phénomènes :

Le transformateur est alimenté par du courant (7,5 ampères) alternatif à 42 périodes par seconde. Il fournit un courant qui charge la batterie de condensateurs. Ce courant a la même fréquence et un très haut voltage. Pendant la charge, la valeur du champ électrique aux électrodes augmente. Il y a un moment où (en 1) il est capable de produire l'ionisation de l'air chargé des vapeurs métalliques produites par la décharge précédente. Alors une étincelle jaillit, le condensateur se décharge (jusqu'en 2). Il est de nouveau chargé, par la même alternance du courant fourni par la bobine, et le phénomène se répète de la même manière.

⁽¹⁾ A. DUFOUR, *Oscillographe cathodique, pour l'étude des basses, moyennes et hautes fréquences*, Paris, 1923 (E. Chiron).

⁽²⁾ Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement la Maison Beaudouin et tout spécialement M. Gondet, l'habile ingénieur de cette firme, pour l'amabilité avec laquelle ils m'ont permis d'utiliser un de ces appareils.

L'enregistrement photographique montre qu'il y a, dans les conditions où nous avons travaillé — et elles ont été maintenues pour toutes les expériences qui font l'objet de ces recherches — 5 étincelles par alternance, soit environ 420 par seconde.

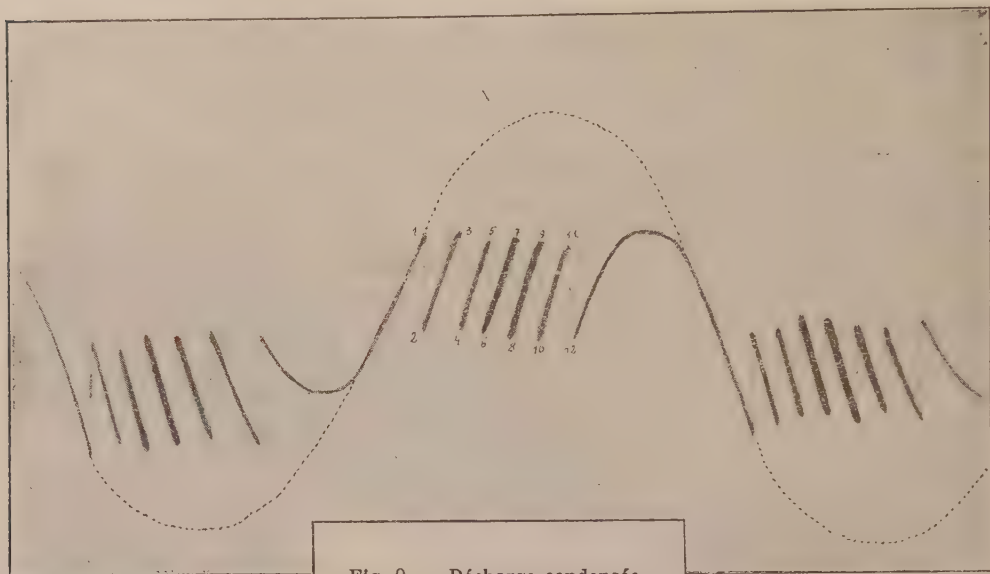


Fig. 9. — Décharge condensée.

La sinusoïde représente les alternances du courant qui charge la batterie de condensateurs. — Une alternance charge cette batterie jusqu'au moment où (en 1) le voltage aux électrodes permet le jaillissement d'une étincelle (de 1 en 2). Après une première décharge, le chargement recommence et se continue jusqu'au jaillissement d'une deuxième étincelle (de 3 en 4), et ainsi de suite. — Il y a 6 étincelles par alternance, soit environ 420 par seconde.

Afin de pouvoir étudier plus en détail le phénomène, on a augmenté la vitesse linéaire de la tache formée par le faisceau cathodique sur le film photographique enregistreur. Pour cela, il a été soumis à des oscillations de grande amplitude, sous l'action d'un champ électrique perpendiculaire à celui qu'on étudiait. Ce champ avait une fréquence de 800 périodes par seconde.

L'enregistrement photographique (fig. 10 a) montre que la décharge est fortement amortie et que, pratiquement, elle n'oscille pas.

En répétant l'expérience avec des électrodes de divers métaux, aucun changement n'a été remarqué dans l'allure des phénomènes.

Seule la valeur du potentiel de décharge entre les électrodes varie selon la facilité avec laquelle le métal qui les constitue libère ses électrons.

C'est ainsi que la valeur de ce champ a été évaluée ⁽¹⁾ à 2.500-3.000 volts

⁽¹⁾ Par comparaison des déviations qu'il imprime au faisceau cathodique avec les déviations données par un champ électrique connu.

pour les électrodes en cuivre à 5 % de silicium, tandis qu'elle est deux fois plus grande dans le cas des électrodes de cuivre pur.

Pour obtenir les mêmes valeurs du champ électrique, on a dû *rapprocher ou écarter les électrodes*, suivant la nature du métal employé, en s'arrangeant de manière à obtenir la même déviation du faisceau cathodique dans tous les cas.



Fig. 10.

a, Décharge condensée.

b) Décharge oscillante.

Le faisceau cathodique a été soumis à l'action d'un champ électrique « de base » perpendiculaire à celui qu'on étudiait et ayant une fréquence de 800 périodes par seconde.

L'espace compris entre les électrodes représentait, dans tous ces cas, une résistance de 1.000 ohms environ.

12. Décharge oscillante. — Une autre série d'expériences a eu pour objet l'étude de la décharge oscillante. A cet effet, on a intercalé dans le circuit de l'étincelle une bobine, représentant une self-induction de 16 microhenrys (voir page 19).

L'enregistrement photographique (fig. 10 b) montre qu'en ce cas la décharge est nettement oscillante. Chaque étincelle est constituée par un train de 18 à 20 oscillations.

La décharge initiale, le trait de feu, accuse une chute de potentiel environ 5 fois plus grande que les suivantes, qui ont lieu sous des chutes de potentiel de plus en plus petites.

Le contrôleur d'ondes montre que ces oscillations se font avec une longueur d'ondes de 2.300 mètres, ce qui correspond à une fréquence de 130.000 périodes par seconde.

E. — SPECTRES D'ÉTINCELLE (suite)

Etude spectrale de la décharge oscillante.

13. Résultats de quelques expérimentateurs. — L'influence qu'a sur la constitution des spectres l'introduction de bobines de self-induction de plus en

plus fortes dans le circuit de décharge a été successivement étudiée par MM. Hemsalech ⁽¹⁾, Berndt ⁽²⁾, Néculea ⁽³⁾, Joye ⁽⁴⁾ et Williams ⁽⁵⁾.

M. Hemsalech a étudié les spectres que donnent quatorze métaux dans la région comprise entre les longueurs d'onde λ 3.500 et λ 5.800 Å. Le travail de M. Néculea constitue une suite à celui de son prédécesseur, pour la région spectrale comprise entre les longueurs d'onde λ 2.700 Å et λ 2.000 Å. Ces deux expérimentateurs arrivent à des conclusions presque identiques.

M. Berndt a poursuivi des études analogues pour neuf d'entre les quatorze métaux étudiés par les deux autres expérimentateurs, dont il critique les résultats.

Il faut cependant remarquer qu'il s'est servi d'une self-induction très faible, ce qui ne pouvait pas lui permettre d'obtenir des résultats tout à fait identiques à ceux de MM. Hemsalech et Néculea.

Le travail de M. Joye est à remarquer par le fait qu'il s'est affranchi des conceptions de sir N. Lockyer, qui attribuait la production des raies spectrales exclusivement à des actions thermiques, conceptions qui ont puissamment influencé MM. Hemsalech et Néculea. Quant aux travaux de M. Williams, ils ont eu pour objet l'étude des spectres que donnent les solutions dans l'étincelle. Les conclusions que cet auteur tire de ses expériences sont très rapprochées de celles de MM. Hemsalech et Néculea.

MM. Hemsalech et Néculea ont observé que pour la plupart des métaux étudiés (Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Sb, Bi), il y a des raies qui disparaissent complètement avec l'augmentation de la self-induction. Celles qui restent sont de plus en plus affaiblies.

M. Joye observe que la première de ces catégories de raies appartient exclusivement à l'étincelle ; tandis que les raies de la seconde catégorie figurent aussi dans l'arc, mais avec des intensités relativement faibles.

14. Résultats obtenus par l'auteur. — Nous avons entrepris à ce sujet des recherches analogues, portant sur les mêmes métaux ⁽⁶⁾. Nous avons pu ainsi vérifier les observations de MM. Néculea et Hemsalech, dans les régions spectrales qu'ils ont examiné.

De plus, nous avons donné des résultats nouveaux pour la région spectrale qui s'étend entre les longueurs d'onde λ 2.700 et λ 3.500, non étudiées par ces

⁽¹⁾ G.-A. HEMSALECH, *Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelle* (Thèse), Paris, 1901.

⁽²⁾ G. BERNDT, *Über den Einfluss von Selbst-induction auf die durch den Inductionsfunken erzeugten Metallspektren in ultraviolet* (Thèse), Halle, 1901 (introuvable).

⁽³⁾ E. NÉCULEA, *Recherches théoriques et expérimentales sur la constitution des spectres ultraviolets d'étincelles oscillantes* (Thèse), Paris, 1908.

⁽⁴⁾ P. JOYE, *Influence de l'intensité maximum du courant sur le spectre de la décharge oscillante*. Mémoires de la Société fribourgeoise des sciences naturelles, tome I. Résumé dans les *Ann. de Ch. et Phys.*, (8), 21, 1910, p. 148.

⁽⁵⁾ A. WILLIAMS, *Investigaciones experimentales sobre los espectros de la descarga oscilante* (Thèse) Buenos-Aires, 1915.

⁽⁶⁾ A l'exception du Plomb.

auteurs. Les résultats obtenus sont inscrits dans les tableaux des raies sensibles, que nous donnons au chapitre VI, (pp. 73 à 83).

On y voit que les raies qui disparaissent sous l'action d'une self-induction croissante appartiennent aux atomes ionisés (M^+ ou M^{++}). *Ce sont donc les raies de haut potentiel qui disparaissent du spectre sous l'action de la self-induction.*

On y voit aussi que les raies qui, selon MM. Hemsalech et Néculcea, sont affaiblies sous l'action croissante de la self-induction, sont émises par les atomes neutres, mais leur émission requiert des chutes de potentiel relativement élevées.

Nous n'avons pas pu percevoir d'affaiblissement notable de ces raies. La cause en peut être cherchée dans l'emploi, que nous avons fait, d'une bobine de selfinduction moins puissante que celle dont on fait usage ces auteurs. Mais il est plus probable que l'affaiblissement de ces raies, observé par MM. Hemsalech et Néculcea, soit uniquement dû — comme l'a fait remarquer M. Berndt — à une diminution d'éclat de l'étincelle, ce qui aurait dû les inciter à faire des poses plus longues.

En faisant usage d'une faible self-induction, M. Berndt a pu photographier même les raies qui disparaissent complètement des spectres produits par ces deux auteurs.

On peut donc conclure que l'augmentation de la selfinduction du circuit se traduit dans les spectres uniquement par une diminution progressive de la chute de potentiel maxima entre les électrodes dans la décharge initiale. Ceci est dû à la conductibilité des vapeurs métalliques qui s'amassent entre les électrodes.

Cet effet est accentué sur les spectres par l'augmentation d'intensité des raies de bas potentiel, dues aux oscillations qui suivent le trait de feu.

Un recouplement de cette conclusion est donné par l'enregistrement photographique des phénomènes électriques qui ont lieu dans l'étincelle lors de la décharge (page 41).

Un autre recouplement est donné par l'observation qu'à faite M. Hemsalech ⁽¹⁾ que « l'affaiblissement d'une raie métallique sous l'influence de la self-induction s'effectue par la raie devenant de plus en plus courte, de manière que les dernières traces de cette raie se manifestent comme des points lumineux situés au bout des électrodes ».

Dans le cas des métaux du groupe du fer (Fe, Ni, Co, Mn), M. Hemsalech prétend avoir observé une augmentation d'intensité *de toutes les raies du spectre*, avec l'augmentation progressive de la self-induction.

Remarquons qu'une telle observation est susceptible de nombreuses erreurs (il est question du temps de pose, du développement, etc.), du moment où il n'y a pas de raies dont l'intensité diminue ou reste constante, ce qui pourrait servir à la comparaison.

Pour notre part, nous n'avons observé aucune augmentation d'intensité dans le cas étudié, celui du cobalt ⁽²⁾.

⁽¹⁾ G.-A. HEMSALECH, *op. cit.*, p. 46.

⁽²⁾ Une observation identique a été formulée par M. Williams au sujet du manganèse (*op. cit.*, p. 166).

Dans le cas du cuivre et de l'argent, MM. Hemsalech et Néculcea ont observé « des raies qui augmentaient d'intensité et d'autres qui s'affaiblissaient, en augmentant la self-induction ».

Cette constatation a été absolument confirmée par nos expériences. L'explication en est d'ailleurs facile :

La plupart des raies qu'on rencontre dans les spectres de ces métaux appartiennent à l'atome neutre. Le nombre des raies émises par les atomes Ag^+ et Cu^+ est insignifiant. Or, l'émission des raies de ces métaux est produite par les oscillations d'un seul électron de valence. D'après ce qu'il a été dit (page 10), il s'en suit que l'apparition et l'augmentation d'intensité des raies excitées aux potentiels plus élevés se font aux dépens des raies de bas potentiel. La self-induction, produisant des oscillations à un potentiel plus bas, augmente le nombre de chances pour l'émission des raies de bas potentiel, ce qui se traduit par l'augmentation de leur intensité dans les spectres ainsi obtenus.

15. Conclusions. — De tout ce qui précède, on voit nettement que *l'action de la self-induction sur les spectres peut être simplement interprétée par la diminution de l'effet dû à la charge initiale, par rapport à celui des oscillations suivantes et cela sans avoir recours à aucune autre explication.*

Sous l'influence des idées de sir N. Lockyer et ne pouvant avoir connaissance des conceptions *actuelles* sur l'origine des spectres, M. Hemsalech a été amené à attribuer l'émission des raies de bas potentiel *uniquement* au phénomène thermique qui est l'incandescence de l'auréole. Sans vouloir nier que cette émission thermique puisse s'ajouter à l'émission provoquée par les facteurs électriques ⁽¹⁾, nous croyons que l'importance de cette émission est tellement insignifiante qu'elle ne doit pas entrer en ligne de compte.

On verra au dernier chapitre du présent travail, que cette conception de l'émission des raies de bas potentiel *uniquement* par l'auréole a conduit certains théoriciens à lui attribuer *exclusivement* l'émission des raies dites « ultimes » (par incandescence ou par bombardement électronique).

Or, l'expérience prouve, comme on verra, *que cette idée est à rejeter complètement.*

(1) Il est établi aujourd'hui que l'émission d'une raie d'étincelle est *toujours* accompagnée par l'émission d'une ou plusieurs raies de bas potentiel.

CHAPITRE IV

CHOIX D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE

1. Considérations préliminaires. — Des considérations qui précèdent, il résulte que la première condition nécessaire à l'établissement d'une méthode d'analyse quantitative au spectrographe est la *reproductibilité*, c'est-à-dire la possibilité de produire des spectres dans des conditions absolument identiques.

En ce qui concerne la relation entre l'intensité des raies spectrales d'un élément et la concentration de celui-ci dans la source d'émission, on peut dire que, d'une manière générale, l'intensité de toutes les raies diminue avec la diminution de l'élément dans cette source. Cependant on ne peut fixer aucune loi précise à ce sujet, qui n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude méthodique.

On est tenté cependant à croire que l'intensité d'une raie spectrale, n'importe laquelle, diminuerait proportionnellement à la diminution de la concentration de l'élément qui la produit. Cette intuition, si logique qu'elle soit, n'est nullement prouvée *a priori*.

De même, on ne saurait guère affirmer, sans expérience préalable, qu'une relation trouvée à ce sujet pour l'une des raies d'un élément soit applicable à toutes les autres.

L'étude de cette dépendance doit donc être poursuivie sur quelques raies spectrales, toujours les mêmes, à travers les différents cas qui peuvent être rencontrés dans les applications.

La plus grande importance doit d'ailleurs être attribuée aux conditions chimiques où se trouve le métal à doser. En effet, lors de la décharge électrique, il se forme entre les deux électrodes « une auréole », c'est-à-dire, une atmosphère de vapeurs métalliques. La conductibilité électrique de ces vapeurs agit sur la distribution de la chute de potentiel entre les électrodes, ce qui — d'après ce qu'on vient de voir — a une influence capitale sur la constitution du spectre émis.

Cette conductibilité électrique, aussi bien que la forme de l'auréole, dépendent de la volatilité et du potentiel d'ionisation des matériaux qui constituent les électrodes. Il s'en suit que les observations faites sur les spectres que donne un même métal dans deux séries d'alliages binaires différents — tel le cas du cuivre

dans les laitons et dans les bronzes d'aluminium — ne sont pas nécessairement comparables.

C'est ainsi que dans des conditions tout à fait identiques, le spectre d'un alliage de Mn à 5 % de Al donne beaucoup moins de raies de l'Al qu'un alliage de Cu ayant la même teneur en ce métal.

Cette observation exclut d'un seul coup la généralité de toute méthode d'analyse spectrale quantitative. Il en résulte donc *la nécessité d'étudier des différents cas d'alliages qu'on peut rencontrer en pratique, en les considérant individuellement.*

L'analyse quantitative d'un alliage au spectrographe sera donc d'autant plus onéreuse que le nombre des éléments chimiques rentrant dans sa constitution est plus élevé.

Les exemples d'analyse quantitative qui vont suivre se rapportent seulement au cas le plus simple, celui des alliages binaires. Dans un même alliage, l'introduction d'un troisième métal change totalement la sensibilité quantitative des deux autres. C'est ainsi que l'addition de 10 % de Mn à un échantillon de cuivre contenant 0,1 % d'aluminium, fait disparaître la presque totalité du spectre de ce dernier métal, en ne laissant subsister que les deux raies les plus fortes du spectre primitif.

2. Méthode d'analyse quantitative. — Il résulte de ce qui précède que, pour obtenir des résultats quantitatifs au spectrographe, on peut procéder de la manière suivante :

Supposons, par exemple, le cas d'un laboratoire chimique travaillant pour une usine qui fabrique des laitons. Sa tâche est de vérifier le contenu de zinc, ou de cuivre, de chaque coulée, en dosant en même temps quelques impuretés des plus courantes, telles que le plomb, l'antimoine, etc...

On prépare d'abord une série d'alliages-étalons, ayant des teneurs de 1 %, 2 %, 3 %, ... 98 %, 99 %, 100 % de zinc.

Par les méthodes de l'analyse chimique ordinaire, on en détermine les teneurs exactes en zinc, et on fait ensuite leur spectre, en se plaçant toujours dans des conditions identiques. Sur ces spectres, on peut suivre de près le développement de certaines raies du zinc choisies comme repères.

Lorsqu'on veut ensuite connaître la composition d'un échantillon de laiton qui arrive de l'usine, on n'a qu'à en faire un spectre — en se plaçant toujours dans les conditions initiales — et d'en comparer l'intensité des raies du zinc aux intensités des mêmes raies dans les spectres-étalons. On arrive ainsi à classer l'échantillon entre deux alliages-étalons et on peut en déduire la composition, avec une approximation suffisante.

Cette méthode, qui n'est d'ailleurs qu'une extension de l'analyse quantitative par les raies ultimes, préconisée par M. de Gramont, a l'inconvénient de nécessiter pour la pose et le développement des clichés, des temps qui soient rigoureusement égaux. De plus, il faut renouveler le révélateur pour chaque plaque.

On trouvera plus loin un exemple d'application de cette méthode, aux alliages Cu-Si.

3. Avantages des spectres étincelle. — Pour travailler avec des temps de pose rigoureusement égaux, on doit avoir recours aux spectres d'étincelle, et ceci pour la raison suivante :

A cause de la volatilisation non simultanée des deux éléments qui constituent l'alliage, dans la production des spectres d'arc il faut toujours continuer l'exposition jusqu'à ce que toute trace de l'alliage mis dans le cratère de l'électrode soit volatilisée ⁽¹⁾.

Or, ceci nécessite l'emploi constant d'une même quantité d'alliage, et cela en supposant que les électrodes soient absolument identiques. Ces deux conditions demandent des opérations, dont les difficultés seraient de nature à annihiler les avantages de commodité que pourraient présenter les méthodes spectroscopiques quantitatives.

Pour remédier à ces inconvénients, il convient d'adopter, pour les spectres d'arc, la marche suivante :

4. Variante de la méthode. — Au lieu de comparer l'intensité d'une raie du zinc à elle-même sur les spectres obtenus avec les alliages-étalons, on la compare à celle d'une raie voisine ⁽²⁾ du cuivre, s'il s'agit par exemple d'une série de laitons.

On peut alors s'apercevoir que, l'intensité des raies du zinc augmentant progressivement avec la proportion de ce métal dans l'alliage, il arrive pour chaque raie un moment où son intensité, d'abord plus faible que celle de la raie du cuivre considérée, lui devient égale et la dépasse ensuite.

L'expérience montre que dans chaque spectre on peut toujours trouver deux raies ayant la même intensité et appartenant chacune à l'un des deux métaux qui constituent l'alliage.

Après avoir réalisé la série de spectres-étalons indiquée plus haut, l'analyse de tout alliage contenant les deux métaux en question en proportions inconnues, n'est plus qu'une question de routine. Une bonne manière de procéder consiste à photographier sur la même plaque, à côté du spectre de l'alliage à étudier, les spectres de plusieurs alliages-étalons, ce qui simplifie l'identification des raies et réduit l'analyse quantitative à une simple comparaison ou interpolation.

5. Emploi d'un microphotomètre. — Pour obtenir des résultats avec plus de précision — mais avec moins de rapidité — on peut comparer l'intensité de raies à l'aide d'un microphotomètre à enregistrement photographique, tel que celui imaginé par MM. Chalonge et Lambert ⁽³⁾. Cet appareil est basé sur l'emploi

⁽¹⁾ Lorsque l'on travaille avec des laitons par exemple, la lumière émise par l'arc, bleue au moment de l'allumage (volatilisation du zinc), devient de plus en plus verte (volatilisation du cuivre). Voir à ce sujet : L. GUILLET, *Volatilisation du zinc lors du chauffage des laitons dans des divers milieux*. *Rev. de Met.*, 19, 1922, p. 748.

⁽²⁾ Il est nécessaire que les deux raies à comparer ne soient pas trop espacées l'une de l'autre, ou qu'elles se trouvent dans une région d'uniforme sensibilité de la plaque.

⁽³⁾ P. LAMBERT et D. CHALONGE, *Microphotomètre enregistreur à cellule photoélectrique*, *Rev. d'Optique*, 5, 1926, pp. 404 à 420.

d'une cellule photoélectrique et d'une lampe amplificatrice.

Les alliages auxquels on a affaire dans la pratique, contenant les différents métaux dans des proportions généralement assez élevées, on peut s'attendre à ce que le noircissement de la plaque photographique ne soit plus proportionnel à l'intensité de l'émission des différentes raies spectrales (page 29).

Pour l'emploi du microphotomètre, il est donc recommandable de *sous-exposer* les plaques, en opérant avec des poses relativement courtes ou mieux en faisant usage de plaques peu rapides. (Lumière étiquette bleue, par exemple).

CHAPITRE V

ANALYSES QUANTITATIVES AU SPECTROGRAPHE

A. — CONDITIONS DE TRAVAIL

Dans les pages qui vont suivre, on trouvera des exemples montrant l'application de la méthode précédemment décrite à l'étude de quelques alliages binaires.

Le travail a été effectué en respectant toujours les conditions suivantes :

Pour les spectres d'arc on a fait usage, dans la plupart des cas, de l'arc entre électrodes métalliques, alimenté par du courant continu de la distribution de la Ville de Paris.

Pour les spectres d'étincelle, on a utilisé le dispositif précédemment décrit (page 18). L'intensité du courant alternatif à 250 volts et 42 périodes, qui alimentait le transformateur a toujours été maintenue à 7,5 amp. Le circuit de décharge ne comprenait aucune bobine de self-induction. L'étincelle était donc condensée (page 40).

Les électrodes avaient toutes la même forme : un cylindre de 6 millimètres de diamètre, ayant ses extrémités pourvues d'une conicité à 60°.

Toutes les conditions physiques étant les mêmes pour toutes les expériences, le potentiel aux électrodes pendant la décharge dépendait encore de la nature des électrodes.

Comme cette différence de potentiel joue un rôle capital dans les résultats obtenus, elle a toujours été maintenue à peu près constante, en variant convenablement l'écartement des électrodes.

Avec l'étincelle, on peut régler empiriquement cet écartement, en s'arrangeant de manière à obtenir dans tous les cas le même bourdonnement de l'étincelle.

Avec l'arc, on a maintenu l'intensité du courant constante à 6 ampères, au moyen d'un rhéostat.

L'expérience prouve que dans la plupart des cas, l'écartement des électrodes doit être constant pour une même série d'alliages. Ceci a été obtenu à l'aide de plaques de verre d'épaisseur convenable, qu'on introduisait entre les électrodes avant chaque expérience.

Le temps de pose a été rigoureusement identique d'un spectre à l'autre, c'est-à-dire de 40 secondes pour les spectres d'étincelle et de 15 secondes pour les spectres d'arc.

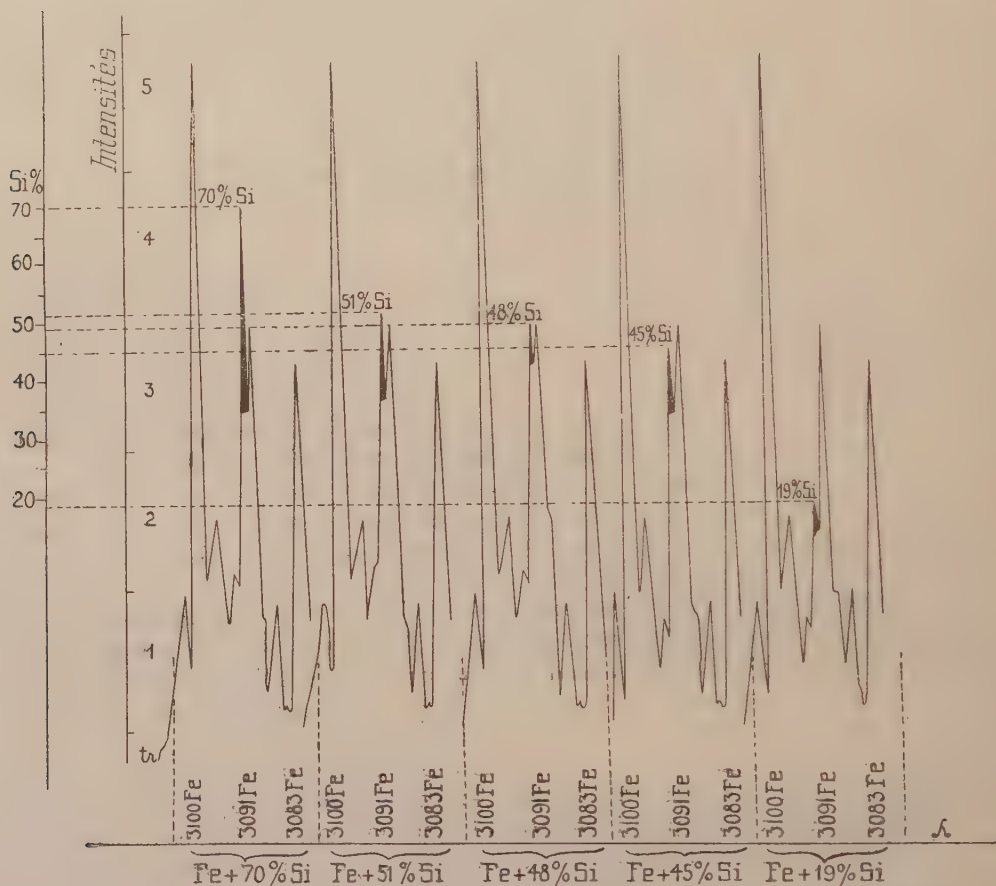


Fig 11. — Analyse quantitative des alliages Fe-Si au spectrographe. Variation de l'intensité de la raie Si 3093, par rapport à la raie Fe 3091, avec le contenu de l'alliage.

On a reporté sur ce graphique une même partie de l'enregistrement microphotométrique des spectres obtenus avec cinq alliages de fer et de silicium. Pour même intensité des raies du fer, celle de la raie Si 3093 diminue proportionnellement à la diminution de la quantité de silicium. On peut ainsi établir une échelle des compositions, d'après l'intensité de cette raie dans les spectres des divers alliages.

Les plaques employées ont été toutes de la même marque et de la même qualité (Jougla, bande mauve). Le révélateur, de la composition déjà indiquée (page 24), a été renouvelé à chaque plaque. Toutes ces précautions ont été prises pour éviter les erreurs dans la plus large mesure possible.

Dans les tableaux dressés pour chaque cas, les colonnes verticales correspondent aux diverses proportions des deux métaux en présence. Ces alliages

ont été préparés de la manière suivante : les deux premiers par fusion directe de quantités connues des deux métaux ; les deux suivants par fusion de parties de ces alliages avec des quantités connues des métaux purs et ainsi de suite.

Afin de bien saisir la façon dont se comportent les raies des deux constituants de chaque alliage, on a inscrit dans les tableaux les unes en caractères penchés, les autres en caractères ordinaires. Les longueurs d'onde ont été puisées, sauf indications contraires, dans les tables d'Exner et Hascheck ⁽¹⁾.

Les intensités des différentes raies ont été appréciées à l'œil, selon une échelle empirique à 8 degrés, le n° 1 marquant l'intensité la plus faible, le n° 8 indiquant les plus fortes.

De plus, on a marqué par tr. (traces) les raies à peine perceptibles et par ● celles dont l'intensité, beaucoup trop forte — correspondant à la limite de noircissement de la plaque — les rend inutilisables pour la comparaison. Un d a été parfois ajouté aux numéros marquant les intensités des raies très diffuses du spectre.

Dans les cas les plus délicats, on a eu recours à l'emploi du microphotomètre à cellule photoélectrique et à lampe amplificatrice de MM. Chalonge et Lambert ⁽²⁾, sans que cela soit cependant indispensable dans la pratique d'application courante.

Dans la plupart des cas, la région examinée sur les spectres s'étend entre les longueurs d'onde λ 2.313 et λ 3.300 Å, les autres régions étant inutilisables, soit par manque de raies (à cause de l'absorption des radiations respectives par la gélatine), soit par le nombre considérable de raies présentes, ce qui en rend la comparaison difficile.

La figure 11 montre un exemple d'emploi du microphotomètre. C'est le cas des alliages de fer et de silicium.

On y voit que la raie λ 3093 du Si, plus intense que la raie voisine λ 3091 du Fe dans les alliages à 70 % de Si et de 51 % de Si, devient égale (48 % Si) et ensuite plus faible (45 % Si) que celle-ci.

⁽¹⁾ EXNER et HASCHECK, *Die Spektren der Elemente bei normalem Druck* (3 vol.), Leipzig, 1911-1912 (Franz Deuticke).

⁽²⁾ Qu'il me soit permis de remercier M. le professeur COTTON, directeur du laboratoire de recherches physiques et M. CHALONGE, préparateur à la Sorbonne, le premier pour avoir mis obligeamment à ma disposition l'appareil en question et le second pour les précieux conseils qu'il m'a donnés sur le fonctionnement et l'emploi du microphotomètre.

B. — EXEMPLES D'ANALYSES QUANTITATIVES AU SPECTROGRAPHE

Tableau comparatif des spectres d'étincelle condensée
des alliages Étain-Bismuth (1)

N° de l'alliage		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Blat de l'atome x Bismuth
Genre en Bi		35.2 100	17.6 100	8.8 100	4.4 100	2.2 100	1.4 100	1.1 100	7 1000	3.5 1000	7 10000	1 10000	5 100000	
Long d'onde	Intensité exner													
2 3 3 4.0	2 renv	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	—
5 4.9	4 renv	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	—
6 8.3	3 }	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	—
6 8.5	2 }	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
8 0.8	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Bi ⁺
2 4 0 1.0	15	5	7	3	2	2	tr	—	—	—	—	—	—	Bi
0 2.1	1	3	—	5	—	5	—	5	—	5	—	5	—	Bi ⁺⁺
0 3.3	1	3	4	5	—	5	—	5	—	5	—	5	—	—
1 4.9	20	6	5	4	3	2	1	1	tr	—	—	—	—	—
2 1.8	10 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
2 9.6	10 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
5 5.3	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
8 3.4	4 renv	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	—
9 5.8	4 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
9 9.6	1	2	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi
2 5 15.8	1	2	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi
2 4.0	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Bi ⁺
2 4.7	3	2d	tr d	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 6.6	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	—
4 6.8	3	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
4 1.7	5 renv	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
9 3.0	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
9 4.5	3	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
2 6 1 8.8	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	Bi
2 8.2	30	6	5	4	3	2	1	1	tr	—	—	—	—	—
3 2.0	4	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	—
4 3.7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	—
4 6.3	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Bi ⁺⁺
5 3.2	1	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 8.7	10	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	—
6 1.4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
6 5.7	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—
9 7.0	4	5	4	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	Bi
2 7 0 6.6	10 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	—
3 0.5	3 }	5	4	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	Bi
3 0.7	4 }	5	4	3	2	2	1	1	—	—	—	—	—	Bi
4 6.9	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi ⁺
4 9.9	4	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	—
8 0.2	8	8	5	4	3	3	2	1	tr	—	—	—	—	Bi
8 5.2	3	5	6	7	—	—	—	—	7	7	7	7	7	—
9 8.8	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi
2 8 0 3.6	4 }	3	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi
0 3.8	5 }	3	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	Bi

Les raies de l'étain sont inscrites en caractères droits; celle de bismuth en écriture penchée.
x M. Kimura et G. Nakamura - Japon J. of. Physics 3. 1924. page 213.

Tableau comparatif des spectres d'étincelle condensée
des alliages Etain-Bismuth (II)

N° de l'alliage		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Etat de l'alliage x Bismuth	
Veneur en Bi		$\frac{35.2}{100}$	$\frac{17.6}{100}$	$\frac{8.8}{100}$	$\frac{4.4}{100}$	$\frac{2.2}{100}$	$\frac{1.4}{100}$	$\frac{1.1}{100}$	$\frac{.7}{100}$	$\frac{3.5}{1000}$	$\frac{7}{10000}$	$\frac{1}{10000}$	$\frac{5}{100000}$		
Long d'onde	Intensité (Vener)														
2809,6	3	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	++
12,8	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
13,7	2	4	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-	
40,1	20 reuv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
47,7	1	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	++
50,7	6	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
55,8	30	7	6	5	4	3	2	2	1	-	-	-	-	Bi	+
63,3	15 reuv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
87,9	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
96,2	3	3d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
98,2	50 reuv	8	7	6	5	5	4	4	3	2	1	-	-	Bi	++
2913,7	2	4d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	-	
38,4	100 reuv	7	6	5	4	3	3	2	2	1	-	-	-	Bi	
89,1	20 reuv	6	5	4	3	2	2	1	tr	-	-	-	-	Bi	
93,4	10	6	5	4	3	2	2	1	tr	-	-	-	-	Bi	
3009,3	10	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
24,8	30 reuv	6	5	4	3	2	2	1	tr	-	-	-	-	Bi	
35,1	10 reuv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
47,2	1d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
67,8	200	●	●	8	7	6	6	5	4	3	2	1	-	Bi	
71,9	1d	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
76,8	4	5	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
3111,5	1d	2d	1d	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	+
23,3	1d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
42,0	3	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-	
75,2	20 reuv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
3218,8	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
23,7	1	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
62,5	30	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
3397,4	20	5	4	3	2	1	1	tr	-	-	-	-	-	Bi	
3341,2	20	4	3	2	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	Bi	
3510,9	20	5	4	3	2	1	1	-	-	-	-	-	-	Bi	++
3596,4	20	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	Bi	
3695,7	50	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	Bi	
3793,0	50	4d	3d	2d	2d	1d	tr	-	-	-	-	-	-	Bi	
4079,4	30	4	3	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
4121,5	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	Bi	
4259,9	100 d	5	4	3	2	1	1	-	-	-	-	-	-	Bi	
4302,3	50 d	5	4	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	Bi	+
4561,3	50	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
4722,6	20	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	Bi	
4722,8	20	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	Bi	

Les raies de l'étain sont inscrites en caractères droits; celle du Bismuth en caractères penchés.
 *) M. Kimura et G. Nakamura - Japan J. of Physics 3, 1924 page 213.

Tableau comparatif des spectres d'arc ^{x)}
des alliages ETAIN-BISMUTH.

N° de l'alliage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Etat de l'arc tenu de bismuth x x	Observations
Contenu de Bi	25.2 100	17.6 100	8.2 100	4.4 100	2.2 100	1.4 100	1.4 100	2 1000	3.5 1000	7 10000	1 10000	5 10000		
Long d'onde	Intensité (arbitraire)													
2400, 2	8	4	3	3	2	1	1	1	1	1	1	1	Bi	
08, 3	1	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-	
21, 8	5 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
33, 6	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
48, 2	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
2622, 2	10	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	Bi	
61, 4	3 renv	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
96, 8	4	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	Bi	
96, 9	4	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	
2706, 6	10 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
30, 6	3	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	Bi	
30, 7	3	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	
79, 9	4 renv	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-	
80, 7	20	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	-	Bi	
85, 1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
88, 1	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
98, 8	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
2809, 6	20	5	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	Bi	
12, 7	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
13, 7	4 renv	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
40, 2	30 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
50, 7	10 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
63, 5	20 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
98, 1	60 renv	8	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	Bi	
2913, 6	10	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-	
38, 4	50 renv	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	Bi	
82, 1	30	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	Bi	
93, 4	30	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	Bi	
3009, 3	50 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
24, 8	30	7	6	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	Bi	
32, 9	8	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
34, 2	50 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
67, 8	500 renv	8	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	Bi	
76, 8	10	6	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	Bi	
3444, 9	5	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-	
75, 2	100 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
3218, 8	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
23, 7	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	
62, 5	100 renv	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
3330, 8	20	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
97, 4	30 renv	6	5	4	3	2	1	-	-	-	-	-	Bi	
3405, 6	3	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
05, 5	3	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	
3511, 0	30	masquée											Bi	
96, 3	50	masquée											Bi	
3695, 7	5	masquée											Bi	
4722, 6	20	8	7	6	5	4	4	3	2	1	tr	-	Bi	

Les raies de l'étain sont inscrites en caractères droits celles du bismuth en car penchés
x arc sur électrodes supports en charbon
x x M. Kimura et Y. Nakamura Japan J. of Physics 3. 1924 page 213

Tableau comparatif des spectres d'étincelle condensée
des alliages Plomb-Bismuth.

N° de l'alliage		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	État de l'atome de Bismuth	Observation
Genre en Bi		56	28	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
Long. d'onde	Intensité (Expos.)	56	28	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
2401,0	15	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi	
02,1	20	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
02,2	3	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
11,0	2	4d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	5d	B ⁺⁺	
14,9	20	3d	8	7	6	5	4	3	2	1	4d	4d	4d	-	
28,8	5	3d	3d	4	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
62,4	1	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
77,4	5 renv	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
113,7	1	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
133,8	3 renv	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
28,2	30	6	6	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
50,5	2d	arcade												B ⁺⁺	
53,2	1	4	-	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
54,2	10 renv	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
63,2	4	7	6	5	4	3	2	1	4	-	-	-	-	Bi	
96,8	1d	arcade												-	
117,2	3	7	6	5	4	3	2	1	4	-	-	-	-	Bi	
130,5	4	2d	1d	1d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B ⁺	
146,9	1	masquée												Bi	
200,7	8	masquée												Bi	
280,8	1	masquée												-	
302,1	30 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
03,6	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi ⁺	
03,8	5	6	5	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	B ⁺	
09,8	3	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
23,3	10 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	B ⁺⁺	
33,1	15 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	B ⁺⁺	
47,7	1	2	2	1	4	6	5	4	3	2	1	-	-	Bi ⁺⁺	
55,1	30	0	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	-	
64,5	1 renv	4d	1d	1d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	-	
73,4	10 renv	8d	8d	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	Bi	
98,2	50 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	Bi	
293,8,4	100 renv	●	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	2d	-	
49,5	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	Bi	
89,1	20 renv	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	-	Bi	
93,4	10	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	-	-	Bi	
117,5	1d	arcade												Bi	
24,8	30 renv	8	7	6	5	4	3	2	1	4	-	-	-	-	
31,0	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
44,0	10	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Bi	
67,8	200 renv	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Bi	
76,8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
87,2	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	Bi ⁺	
89,2	1d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	-	
111,6	10	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
136,6	10	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
20,7	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
43,7	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
79,4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
339,7,4	20	7	6	5	4	4	3	2	1	4	-	-	-	Bi	
351,0,9	20	6	5	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	Bi ⁺⁺	
36,4	20	6	5	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	Bi	
425,9,9	100d	4	3	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	Bi ⁺	
430,2,3	50d	4	3	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	Bi	
472,6	20	4	3	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	Bi	
22,8	20	4	3	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-	Bi	

Ces raies de plomb sont inscrites en caractères d'étincelle en écriture penchée
x) M. Kimura et G. Nakamura - Japan. J. of Physics 3-1954 page 215.

Tableau comparatif des spectres d'arc des alliages
Plomb-Bismuth

N° de l'alliage	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	État de l'atome de bismuth x)	Observations	
Valeur en Bi															
Longueur d'onde	Intensité (Envers)	56 100	28 100	93 100	51 100	115 100	3 1000	6 10.000	3 10.000	6 100.000	3 100.000	3 1.000.000	1 1.000.000		
2393,9	30 renv	renversée													
99,7	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-		
2400,9	8	5	4	3	2	1	4	-	-	-	-	-	Bi		
11,9	8 renv	4	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-		
28,8	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-		
43,9	10 renv	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-		
46,3	15 renv	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-		
48,2	1	1	ter	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi		
76,5	10 renv	5	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-		
2536,7	3 renv	renversée											-		
77,4	20 renv	amirale	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2613,8	10 renv	renversée											-		
114,3	50 renv	renversée											-		
28,0	8	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi		
50,5	20 d	amirale	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
57,2	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-		
63,3	20 renv	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-		
90,9	4	8	7	6	5	4	3	2	1	1	1	1	Bi		
97,8	5 d	4d	5d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	6d	-		
2730,6	3	8	7	6	5	4	4	3	2	1	1	1	Bi		
30,7	20	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
98,8	2	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2802,1	100 renv	renversée											-		
99,6	2	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
23,3	30 renv	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-		
33,2	100 renv	renversée											-		
73,5	50 renv	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-		
98,1	50 renv	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	1	Bi		
2927,0	1d	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-		
22,4	50 renv	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	1	Bi		
22,1	30	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	1	Bi		
93,4	30	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	1	Bi		
3024,8	30	●	●	8	7	6	5	4	3	2	1	1	Bi		
35,0	10	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
67,8	500 renv	renversée											-		
76,8	10	6	6	4	3	2	1	4	4	4	4	4	-		
3119,2	1	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-		
51,7	2	amirale	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3220,8	3	4	5	6	6	6	6	6	6	6	6	6	-		
40,4	2	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-		
62,5	2 d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-		
3397,4	30 renv	7	6	5	4	3	3	2	1	1	-	-	Bi		
3405,3	3	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
25,4	3	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bi		
3511,0	30	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
73,0	200 renv	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-		
96,3	50	masquée	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3630,7	500 renv	renversée											-		
71,8	100 renv	8	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-		
83,6	100 renv	renversée											-		
95,8	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
3740,2	200	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-		
4722,6	20	●	●	●	8	7	7	6	5	4	3	2	1	Bi	

Encre dans le plomb sont inscrites en caractères droit; celle du bismuth en écriture penchée.

* 1) M. Kimura et G. Nakamura. Japan. J. of Phys. 3. 1924 page 213.

sensible dans le plomb le plus "pur"

sensible dans le plomb le plus "pur"

Les raies du plomb sont inscrites en caractères droit; celle du bismuth en écriture penchée.
*) M. Kimura et G. Nakamura - Japan. J. of Physics. 5. 1924 page 213.

Spectres d'étincelle des alliages

Cuivre-Silicium

Présence des raies du silicium pour des teneurs décroissantes
de celui ci dans le cuivre

N° de l'alliage		45	46	47	48	49	50	51	Etat de l'atome de Silicium #	Observations
Teneur en Si		10	5	1	5	1	5	1		
Longueur d'onde	Intensité (exner)	100	100	100	1000	1000	10000	10000		
2 4 3 5, 2	3	4	+	tr					Si	
3 8, 9	1	1	tr						Si	
4 3, 5	1	masquée							Si	
4 3, 9	1	4	+	tr					Si +	
5 2, 5	1								Si	
2 5 0 7, 0	6	4	+	tr					Si	
1 4, 4	5	4	+	+					Si	
1 6, 3	10	7	+	+	+				Si	
1 9, 3	5	6	+	tr					Si	
2 4, 2	6	4	+	+					Si	
2 8, 6	8	5	+	+					Si	
2 6 3 1, 4	3	3	+	+					Si	
2 8 8 1, 7	15	7	+	+	+				Si	
2 9 8 7, 8	1	4	+	+					Si	
3 0 8 6, 6	1	4	+	tr					Si ++	
9 3, 6	1	4	+	tr					Si	
3 7 9 1, 8	1 d	4	+	+					Si ++	
9 6, 5	2	3	+						Si ++	
3 8 0 6, 9	3	4	+	+					Si ++	
5 3, 5 4	1	3	+	+					Si +	
6 2, 8	4	3	+	+					Si +	
3 9 0 5, 7	5	4	+	+					Si	
4 1, 2 8, 1	5 d	4	+	+					Si +	
3 1, 0	6 d	4	+	+					Si +	
9 1, 1	1 d	2	+						Si +	
4 5 5 2, 7	3	4	+	+					Si ++	
6 7, 9	3	3	+	+					Si ++	
7 4, 9	1	3	+	+					Si ++	

註.- D'après M. Kimura et G. Nakamura - Japan. J. of Physics. 3. 1924. page 203

Le signe + indique les raies visibles. Pour l'alliage n° 45, on a noté les intensités observées, afin de pouvoir établir un parallélisme entre l'intensité et la sensibilité des raies

Spectres d'arc des alliages Cuivre - Silicium										
Présence des raies du Silicium pour des teneurs décroissantes de celui-ci dans le cuivre										
N° de l'alliage		45	46	47	48	49	50	51	Etat de l'onde de Silicium *)	Observations
Teneur en Si		10	5	1	5	1	5	1		
long. d'onde	Intensité (Exner)	100	100	100	1000	1000	10 000	10 000		
2 435, 2	4	6	+	+	+				Si	
38, 9	2	2	+						Si	
43, 5	2	2	+						Si ⁺	
52, 3	2	2	+						Si	
2 507, 0	10	7	+	+	+				Si	
14, 4	8	7	+	+	+	+			Si	
16, 3	15	8	+	+	+	+	+		Si	
19, 3	8	7	+	+	+				Si	
24, 2	10	7	+	+	+	+			Si	
28, 6	10	7	+	+	+	+			Si	
32, 5	2	2	+						Si	
68, 7	2	2	+						Si	
2631, 4	3	3	+						Si	
2719, 1	3	3	+						Si	
2881, 7	50 renv	8	+	+	+	+	+		Si	
2987, 8	5	5	+	+					Si	
3086, 6	1	2	tr						Si ⁺⁺	
3330, 8	1	1							Si	
3504, 7	1	1							Si	
3901, 02	1	2							Si	
3905, 7	15	5	+	+	+				Si ⁺	
4103, 1	1	5	+	+	+				Si	

*) - D'après M. Kimura et G. Nakamura.. Japan J. of Physics 3. 1924 page 203.

Le signe + indique les raies visibles. Pour l'alliage N° 45, on a noté les intensités observées afin de pouvoir établir un parallélisme entre l'intensité et la sensibilité des raies.

Alliages Fer - Silicium									
Présence des raies du Silicium pour des teneurs décroissantes de celui-ci dans le cuivre									
Spectres d'émulsion									
N° de l'alliage	long. d'onde	intensité (norme)	N° de l'alliage			long. d'onde	intensité (norme)	état de la lame de Ca	observations
			52	53	54				
			5	1	5				
			100	1000	10000				
2435,2	3		tr			2435,2	4	tr	Si
2507,0	6		tr			2507,0	10	2	Si
14,4	5		masquée			14,4	8	3	Si
16,3	10		2	tr		16,3	15	5	Si
19,3	5		masquée			19,3	8	2	Si
24,2	6		tr			24,2	10	3	Si
28,6	8		tr			28,6	10	3	Si
2884,8	15		2	tr		2884,8	30	6	Si
3086,6	1		tr			3086,6	-	-	Si ⁺⁺
93,6	1		tr			93,6	-	-	Si

*) - D'après M. Amura et G. Nakamura - Japan J. of Physics 3. 1924 page 203.

Le signe + indique les raies visibles. Pour l'alliage n° 52, on a noté les intensités observées, afin de pouvoir établir un parallélisme entre l'intensité et la sensibilité des raies.

Tableau comparatif des spectres des alliages
Cuivre - Cobalt

(1)

Spectres à étincelle

Spectres d'arc

N° de l'alliage						N° de l'alliage						Observations		
Général en Co						Général en Co								
Long. d'onde						Long. d'onde								
Intensité Exner						Intensité Exner								
38	39	40	41	42		38	39	40	41	42	43	44		
10	100	5	1000	5	10000	10	100	5	1000	5	10000	1	10000	
2365,0	10	4	3	2	1	2365,0	2	4	3	2	1	-	-	Co
64,3	1	tr	tr	tr	tr	64,3	-	-	-	-	-	-	-	
69,9	10	4	4	4	4	69,9	1	3	4	4	4	4	4	
70,9	1	1	1	1	1	70,9	-	-	-	-	-	-	-	
72,3	1	1	1	1	1	72,3	-	-	-	-	-	-	-	
76,4	2	1	2	2	2	76,4	-	-	-	-	-	-	-	
78,7	10	4	3	2	1	78,7	2	3	2	1	-	-	-	Co
85,1	1	tr	tr	tr	tr	85,1	-	-	-	-	-	-	-	Co
89,0	10renu	4	3	2	1	89,0	2	3	2	1	-	-	-	Co
91,8	1	1	1	1	1	91,8	-	-	-	-	-	-	-	
92,7	1	1	2	2	2	92,7	3	5	5	5	5	5	5	
2400,2	6	3	4	4	4	2400,2	-	3	4	4	4	4	4	
03,5	6	3	4	4	4	03,5	-	-	-	-	-	-	-	
06,8	-	-	-	-	-	06,8	3	3	4	4	4	4	4	Co
20,1	6	3	-	-	-	20,1	1	2	1	-	-	-	-	
24,6	2	1	2	2	2	24,6	-	-	-	-	-	-	-	
41,8	2	1	2	2	2	41,8	2	3	4	5	5	5	5	
92,2	2	1	2	2	2	92,2	5	8	8	8	8	8	8	
2506,5	10	6	6	6	6	2506,5	1	2	3	3	3	3	3	
18,6	1	1d	1d	1d	1d	18,6	-	-	-	-	-	-	-	
19,0	1d	1d	1d	1d	1d	19,0	-	-	-	-	-	-	-	
19,9	10	4	3	2	1	19,9	1	3	2	1	-	-	-	Co
21,2	1d	1d	1d	1d	1d	21,2	1	3	4	4	4	4	4	
22,5	1	tr	tr	tr	tr	22,5	-	-	-	-	-	-	-	
23,3	1d	tr	tr	tr	tr	23,3	-	-	-	-	-	-	-	
25,1	1d	1	2	2	2	25,1	-	-	-	-	-	-	-	
25,1	1	1	2	2	2	25,1	2	3	1	-	-	-	-	Co
26,8	4	1	2d	2d	2d	26,8	-	-	-	-	-	-	-	
28,7	5	4	3	2	1	28,7	2	3	2	1	-	-	-	Co
29,5	8	2d	3d	3d	3d	29,5	-	-	-	-	-	-	-	Co
42,0	10	4	3	2	1	42,0	-	-	-	-	-	-	-	Co
45,0	20	8	8	8	8	45,0	-	-	-	-	-	-	-	Co
53,3	1	1d	3d	2d	2d	53,3	-	-	-	-	-	-	-	
59,5	10	3	2	1	-	59,5	2	3	1	-	-	-	-	Co
60,2	3	3	2	1	-	60,2	-	-	-	-	-	-	-	Co
62,2	2	3	2	1	-	62,2	2	2	1	-	-	-	-	Co
64,1	15	3	2	1	-	64,1	2	2	1	tr	-	-	-	Co
66,5	1	1d	1d	1d	1d	66,5	-	-	-	-	-	-	-	
80,4	20	4	3	2	1	80,4	3	4	3	2	1	-	-	
82,3	15	3	2	1	tr	82,3	2	3	2	1	-	-	-	
83,3	4	2	3	2	-	83,3	-	-	-	-	-	-	-	
87,3	10	4	3	2	1	87,3	2	3	2	1	-	-	-	
90,8	3	1d	2d	2d	2d	90,8	-	-	-	-	-	-	-	
99,1	1	1d	2d	2d	2d	99,1	-	-	-	-	-	-	-	
2600,5	5	2d	3d	3d	3d	2600,5	-	-	-	-	-	-	-	
09,4	2	2	3	3	3	09,4	-	-	-	-	-	-	-	
18,5	3	2	3	3	3	18,5	-	-	-	-	-	-	-	
48,8	10	3	2	1	-	48,8	5	3	1	1	1	1	1	Co
63,7	1	masquée	-	-	-	63,7	3	4	3	2	1	-	-	Co
66,5	10	1d	1d	1d	1d	66,5	2	6	1	1	1	1	1	Co
80,0	1	1d	1d	1d	1d	80,0	-	-	-	-	-	-	-	
89,6	10	3d	4d	4d	4d	89,6	-	-	-	-	-	-	-	
94,8	2	1	1	1	1	94,8	1	2	1	-	-	-	-	Co
96,6	1	1d	1d	1d	1d	96,6	-	-	-	-	-	-	-	
98,5	1	1d	1d	1d	1d	98,5	-	-	-	-	-	-	-	
2701,2	8	3d	4d	4d	4d	2701,2	10	-	-	-	-	-	-	
03,5	9	3	4	4	4	03,5	5	-	-	-	-	-	-	

à suivre

Tableau comparatif des spectres des alliages.

Cuivre - Cobalt.

(II)

Spectres d'étincelle

Spectres d'arc

N° de l'alliage						N° de l'alliage						Observations
Besteau au Cu						Besteau au Cu						
long. d'onde	intensité (échelle)	10	5	1000	1	long. d'onde	intensité (échelle)	10	5	1000	1	
3044,0	4	3	2	1	1	3044,0	10	masquée				Co
48,9	4	2	1	1	1	48,9	1	1	1	1	1	Co
61,8	4	2	1	1	1	61,8	5	5	5	5	5	Co
63,5	2	1	1	1	1	63,5	5	5	5	5	5	Co
72,3	4	2	1	1	1	72,3	4	4	4	4	4	Co
73,9	1	1	1	1	1	73,9	8	8	8	8	8	Co
82,6	3	2	1	1	1	82,6	3	3	3	3	3	Co
86,8	3	2	1	1	1	86,8	4	4	4	4	4	Co
88,2	1	1	1	1	1	88,2	4	4	4	4	4	Co
89,6	2	1	1	1	1	89,6	3	3	3	3	3	Co
94,1	2	1	1	1	1	94,1	4	4	4	4	4	Co
98,2	2	1	1	1	1	98,2	3	3	3	3	3	Co
100,0	2	1	1	1	1	100,0	10	10	10	10	10	Co
108,7	3	2	1	1	1	108,7	8	8	8	8	8	Co
116,5	1	1	1	1	1	116,5	1	1	1	1	1	Co
118,5	1	1	1	1	1	118,5	2	2	2	2	2	Co
120,6	1	1	1	1	1	120,6	3	3	3	3	3	Co
121,4	2	1	1	1	1	121,4	2	2	2	2	2	Co
121,6	3	2	1	1	1	121,6	6	6	6	6	6	Co
126,2	3	2	1	1	1	126,2	4	4	4	4	4	Co
128,3	1	1	1	1	1	128,3	2	2	2	2	2	Co
137,3	2	1	1	1	1	137,3	4	4	4	4	4	Co
139,9	2	1	1	1	1	139,9	4	4	4	4	4	Co
142,5	1	1	1	1	1	142,5	3	3	3	3	3	Co
147,0	2	1	1	1	1	147,0	2	2	2	2	2	Co
149,3	1	1	1	1	1	149,3	3	3	3	3	3	Co
156,7	2	1	1	1	1	156,7	3	3	3	3	3	Co
158,8	1	1	1	1	1	158,8	4	4	4	4	4	Co
159,7	3	2	1	1	1	159,7	3	3	3	3	3	Co
160,4	1	1	1	1	1	160,4	1	1	1	1	1	Co
339,5	5	3	2	1	1	339,5	8	8	8	8	8	Co
340,2	1	1	1	1	1	340,2	1	1	1	1	1	Co
340,8	10	5	3	2	1	340,8	20	10	10	10	10	Co
345,1	6	3	2	1	1	345,1	4	4	4	4	4	Co
349,2	3	1	1	1	1	349,2	10	10	10	10	10	Co
353,6	1	1	1	1	1	353,6	2	2	2	2	2	Co
359,9	1	1	1	1	1	359,9	10	10	10	10	10	Co
367,2	1	1	1	1	1	367,2	1	1	1	1	1	Co
370,2	1	1	1	1	1	370,2	1	1	1	1	1	Co
372,2	1	1	1	1	1	372,2	1	1	1	1	1	Co
374,0	1	1	1	1	1	374,0	1	1	1	1	1	Co
376,1	1	1	1	1	1	376,1	1	1	1	1	1	Co
383,9	2	1	1	1	1	383,9	1	1	1	1	1	Co
388,9	1	1	1	1	1	388,9	1	1	1	1	1	Co
389,4	1	1	1	1	1	389,4	1	1	1	1	1	Co
390,7	1	1	1	1	1	390,7	1	1	1	1	1	Co
395,7	1	1	1	1	1	395,7	1	1	1	1	1	Co
398,2	1	1	1	1	1	398,2	1	1	1	1	1	Co

Tableau comparatif des spectres
des alliages
cuivre-cobalt

(III)

Spectres d'étincelle

Spectres d'arc

N° de l'alliage						38	39	40	41	42	N° de l'alliage						38	39	40	41	42	43	44	Observations	
Général en Co											Général en Co														
long. d'onde		intensité (en cr.)		10/100	5/1000	1/1000	5/10,000	1/10,000			long. d'onde		intensité (en cr.)		10/100	5/1000	1/1000	5/10,000	1/10,000						
35	02,3	6							35	02,3	15	6	3	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	co	
	02,6	3								02,6	10	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	06,3	8								06,3	10	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	09,8	5								09,8	3	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	10,4	5								10,4	3	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	12,3	3								12,3	3	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	12,6	6								12,6	10	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	13,4	4								13,4	4	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	18,3	8								18,3	10	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	20,1	1								20,1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	
	21,6	5								21,6	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	23,4	1								23,4	2	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	24,4	1								24,4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	
	26,4	6								26,4	10	6	5	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	co	
	27,6	1								27,6	1	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	co	
	29,0	3								29,0	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	30,5	2								30,5	6	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	co	
	33,9	1								33,9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	
	45,0	1								45,0	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	
	50,6	3								50,6	5	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	60,9	4								60,9	4	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	69,4	4								69,4	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	74,9	4								74,9	4	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	75,4	5								75,4	5	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	85,2	4								85,2	4	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	87,2	10								87,2	15	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	94,9	4								94,9	8	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	99,6	3								99,6	5	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	co	
36	02,1	4								36	02,1	4	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	co	
38	00,7	1								38	00,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	09,3	1									09,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	09,8	1									09,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	co	
	45,5	30									45,5	20	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	co	
	60,7	1									60,7	1	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	
	73,1	15									73,1	10	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	co	
	76,8	5									76,8	5	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	81,8	6									81,8	6	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
	95,0	5									95,0	4	3	2	1	tr	-	-	-	-	-	-	-	co	
39	25,5	-								39	25,5	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	co	

Tableau comparatif des spectres d'étincelle condensée des alliages Zinc - Cadmium.

N° de l'alliage	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	État de l'alli- ment de Cadmium	Observations													
Valeur en: Cd																												
Long. d'onde	Intensité (bonne)	30	100	15	100	7.50	100	3.75	100	1.87	100	0.937	1000	4.68	1000	15.6	1000	7.8	10000	3.9	10.000	8	100000	2	1000000	État de l'alli- ment de Cadmium		
2306.7	3																											
07.9	1d	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1														
12.9	20renu																											
13.0	1	8d	8d	8d	8d	8d	8d	8d	8d	8d	8d	7d	7d	7d														
13.8	1d																											
21.3	10	6	5	4	4	3	3	2	1	tr																		
29.4	8	4	3	2	2	1																						
76.6	1		tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
90.2	1		tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
402.4	1		tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
22.3	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
58.2	200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
06.5	1d																											
70.1	1		tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
73.9	3d	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
82.7	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
84.4	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
84.9	1																											
27.7	1	3	1	tr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
12.7	2	1	2	tr																								
27.2	1d	2	tr																									
48.3	50	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
56.6	4	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
83.0	1d		tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
283.2	2d	5	4	4	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
68.3	1	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
83.9	1d	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
11.0	1d	3	2	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
48.3	1d	3d	2d	2d	1d	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
300.1	1d	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
18.3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
1.0.2	2d	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
17.0	2d	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
21.7	1	3	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
52.9	10	6	5	4	4	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
56.3	1d		tr	tr	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
61.2	5	8	7	6	6	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
82.9	100	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
83.9	2	mesure	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
86.2	1	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
3302.8	200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
03.1	100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
45.2	300	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
45.7	50	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
85.6	1d	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
403.3	30renu	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
06.3	30renu	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
67.8	15	6	5	4	3	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
92.5	1d	tr	1	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d	2d		
3500.3	1	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
35.8	4	5	4	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
3610.6	100renu	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
12.2	15	6	5	4	3	3	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
14.6	2	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
4413.8	2	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
15.5	20	8	8	7	7	7	7	6	5	4	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
4729.5	500	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
99.9	100	8	8	7	7	7	7	6	5	4	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	
4810.9	500	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
4912.4	500	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
34.9	500	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
5086.1	50	8	7	6	6	5	5	4	3	2	1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	

Signes trop faibles et donc
pas intéressantes.Signes trop faibles et donc
pas intéressantes.

Tableau comparatif des spectres d'arc des alliages
Zinc - Cadmium

N° de l'alliage	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	État de l'arc lors de l'essai	observations
Valeur en cd	30	15	7,50	3,75	1,87	9,37	4,68	156	7,8	3,9	8	8	2		
Long. d'onde (microns)	100	100	100	100	100	1000	1000	1000	10000	10000	100000	1000000	10000000		
2306,7	2	3	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
13,1	1	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
21,3	3	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
2568,0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	
30,1	2	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
73,2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	cd ⁺	
82,7	3	2d	3d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	4d	-	
2608,8	5	3	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	
39,6	1d	2d	2d	1d	1	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
70,7	2d	3	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
77,8	2d	3d	2d	2d	1d	1	-	-	-	-	-	-	-	cd	
84,3	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
2712,6	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
48,8	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	cd ⁺	
56,6	10	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
64,2	3d	4d	4d	3d	2d	1d	-	-	-	-	-	-	-	cd	
71,0	20	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
75,2	2d	4d	3d	2d	1d	1	-	-	-	-	-	-	-	cd	
2801,1	30	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
37,1	10	8	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	-	cd	
68,4	2	3	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
80,9	10	8	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	-	cd	
81,4	8	7	6	5	4	3	2	1	1	1	-	-	-	cd	
3018,5	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
35,9	8	6	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
72,3	10	7	6	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-	
76,0	8	5	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	-	
81,1	10	7	6	5	4	3	2	1	1	1	-	-	-	cd	
3133,5	20	8	7	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
3252,9	20	8	8	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
61,2	20	8	7	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
82,5	200	8	7	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
3403,9	1000	■	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	1	cd	
66,4	1000	■	■	■	8	7	6	5	4	3	2	1	1	cd	
67,8	500	8	8	7	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	
3500,2	2	3	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	cd ⁺	
3610,7	5000	■	■	■	8	7	6	5	4	3	2	1	1	cd	
13,1	500	8	8	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
14,6	10	8	7	6	5	4	3	2	1	1	1	-	-	cd	
71,7	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
83,6	5	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	
4307,2	2	3d	2d	1d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	cd	
4413,2	3	3	2	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	cd ⁺	
15,9	1	8	8	7	6	5	4	3	2	1	1	-	-	cd	
4630,0	2	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	
62,8	5	5	4	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	cd	
78,4	50	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	
80,3	100	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	-	
4722,4	200	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	
4799,9	100	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	
10,8	200	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	
5086,1	100	■	8	8	7	6	5	4	3	2	1	-	-	cd	

13. Conclusions. — Les exemples qui précèdent montrent qu'il est possible de réaliser des dosages quantitatifs au spectroscope, suivant la méthode de comparaison de raies. Cette méthode se montre susceptible d'une large application pratique, surtout dans les cas où l'on est obligé d'analyser des séries d'alliages de même nature.

Le nombre de ces exemples pourrait être considérablement multiplié. Ayant pour but seulement de montrer la possibilité et les avantages de la méthode, nous nous sommes limités à quelques exemples, étant donné que les résultats obtenus sont valables seulement dans les conditions où l'on travaille au Laboratoire de Chimie Minérale à la Sorbonne.

Pour chaque cas d'application de la méthode envisagée ici, on doit refaire les spectres-étalons, en se plaçant dans les conditions où l'on se propose de travailler.

Dans les pages qui précèdent on a insisté en première ligne sur les différentes causes d'incertitude et d'erreurs, mais cela n'a pas été fait dans le but d'empêcher l'application pratique de la méthode d'analyse proposée.

La préoccupation de celui qui écrit ces lignes a été, au contraire, de montrer clairement quelles sont les difficultés qu'on doit s'attendre à rencontrer dans l'application de la méthode, afin de pouvoir les éliminer avec le plus de facilité possible.

Si donc, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs sans effectuer quelques études préliminaires, qui permettent de dresser des tableaux analogues à ceux que nous avons présentés ici, on peut en revanche effectuer, à l'aide de ces tableaux, des analyses très rapides et très utiles.

14. De la précision des analyses. — Une question digne d'attention est celle de l'approximation des résultats qu'on peut atteindre dans ces dosages.

Il résulte de l'exposé qui précède que la notion d'« approximation » est très complexe dans le cas du problème qui nous préoccupe. Elle se réfère d'abord à la reproductibilité d'une même photographie spectrale, à l'invariabilité des conditions physiques où l'on se place dans chaque cas — pour chacun des métaux et pour chacune de ses raies — à l'analyse chimique des alliages-étalons, etc...

Il s'ensuit donc qu'il serait superflu d'exprimer en chiffres cette approximation, surtout qu'elle dépend de la perspicacité de l'observateur et des moyens dont il dispose.

Pour le cas où l'on fait usage d'un microphotomètre, alors qu'on peut substituer aux termes de « plus intense » et « moins forte » la comparaison effective du noircissement de la plaque photographique, cette approximation est certainement moindre de 1 %. L'emploi du microphotomètre rend l'analyse moins rapide, sans doute, mais les résultats obtenus sont très exacts et très sûrs.

CHAPITRE VI

DE LA SENSIBILITÉ DES RAIES SPECTRALES

1. Sensibilité relative des raies du bismuth, silicium, cobalt et cadmium —

Les tableaux d'analyse spectrale quantitative qui précèdent se prêtent à l'étude de la sensibilité des différentes raies spectrales d'un même métal, lorsque sa proportion diminue progressivement dans l'alliage employé comme source de lumière.

Pour pouvoir suivre ce phénomène, on a extrait des tableaux les données correspondant à chacune des raies du métal considéré : *son intensité* dans le spectre de l'alliage le plus riche et sa *limite d'apparition*, c'est-à-dire le contenu de l'alliage le plus pauvre, dont le spectre présente encore cette raie.

Avec ces données, on a dressé les tableaux qui suivent, en rangeant les différentes raies les unes après les autres, suivant leurs limites d'apparition, c'est-à-dire par ordre de « sensibilité quantitative » décroissante — pour employer le langage de M. de Gramont.

On a rapproché les résultats obtenus par l'observation des *spectres d'arc* de ceux qu'a donnés l'étude des *spectres d'étincelle condensée*. On y a ajouté des observations faites sur les *spectres de flamme* et d'*étincelle oscillante*.

Les spectres de flamme ont été obtenus à l'aide du dispositif précédemment décrit (page 16).

Pour la production de l'étincelle oscillante, on a introduit dans le circuit de décharge du condensateur, la bobine de self-induction de 16 *microhenrys*, dont il a été question au § 12 du chapitre troisième.

Les observations faites sur les spectres d'étincelle oscillante se réfèrent surtout à la région spectrale comprise entre les longueurs d'onde de 2700 et 3500 Å. Cette région n'avait fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude.

Tableau des raies du BISMUTH
rangées par ordre de sensibilité.

État de l'atome ¹⁾	Longueur d'onde	Op. de flamme ⁴⁾		Spectres d'arc				Spect. d'étincelle				Intensité dans les sp. d'arc ²⁾	Sensibilité de la spectroscopie ³⁾	Observations
		enveloppe	cône	Alliages Sn		Alliages Pb		Alliages Sn		Alliages Pb				
				i	s	i	s	i	s	i	s			
Bi	3067,8	5	5	●	$\frac{1}{10000}$	renv	Pb pur	●	$\frac{1}{10000}$	renv	$\frac{1}{100000}$	10	pers	M de g. "ultime" 5)
Bi	4722,7	2	2	●	$\frac{1}{10000}$	●	Pb pur	●	$\frac{1}{10000}$	●	$\frac{1}{100000}$	10	pers	M de g. "sensible" 6)
Bi	2898,2	-	2	●	$\frac{7}{10000}$	●	$\frac{1}{100000}$	8	$\frac{7}{10000}$	●	$\frac{3}{1000000}$	10	pers	M de g. "ultime" 5)
Bi	2938,4	-	2	●	$\frac{3,5}{10000}$	●	$\frac{1}{100000}$	7	$\frac{3,5}{10000}$	●	$\frac{1}{1000000}$	10	pers	M de g. "sensible" 5)
Bi ⁺⁺	2855,8	-	-	-	-	-	-	7	-	●	$\frac{1}{100000}$	-	dispar	
Bi ⁺⁺	2414,9	-	-	-	-	-	-	6	-	8	$\frac{1}{100000}$	-	dispar	
Bi	2780,7	-	1	8	$\frac{1}{1000}$	masquée	$\frac{1}{100000}$	6	$\frac{1}{1000}$	masquée	$\frac{3}{100000}$	8	pers	M de g. "sensible" 5)
Bi	2989,0	-	1	7		●		6		8		8	pers	M de g. "sensible" 5)
Bi	3024,8	-	1	7		●		6		8		8	pers	
Bi	2993,4	-	1	7		●		6		8		8	pers	
Bi	2628,2	-	1	7		masquée		6		masquée		8	pers	
Bi	2696,8	-	1	6	$\frac{1,1}{100}$	8	$\frac{1}{100000}$	5	$\frac{1,1}{100}$	7	$\frac{6}{10000}$	6	pers	
Bi	2730,5	-	-	6	$\frac{1,1}{100}$	8	$\frac{1}{100000}$	5	$\frac{1,1}{100}$	7	$\frac{6}{10000}$	6	pers	
Bi	3397,4	-	-	6	$\frac{1,4}{100}$	7	$\frac{6}{100000}$	5	$\frac{1,4}{100}$	7	$\frac{6}{10000}$	4	pers	
Bi	3510,9	-	-	masquée	masquée	5	5	6	$\frac{6}{10000}$	4	pers			
Bi ⁺	4259,9	-	-	-	-	-	-	5	$\frac{4,4}{100}$	6	$\frac{1}{10000}$	-	dispar	
Bi ⁺⁺	3695,7	-	-	-	-	-	-	5	$\frac{4,4}{100}$	6	$\frac{1}{10000}$	-	dispar	
Bi	3596,4	-	-	masquée	masquée	5	5	6	$\frac{1,5}{100}$	4	$\frac{1,5}{100}$	4	pers	
Bi	3076,6	-	-	6	$\frac{2,2}{100}$	6	$\frac{3}{10000}$	5	$\frac{2,2}{100}$	5	$\frac{1,5}{100}$	2	pers	
Bi ⁺	4302,3	-	-	-	-	-	-	5	$\frac{2,2}{100}$	4	$\frac{1,5}{100}$	-	dispar	

Ces raies d'arc sont inscrites en écriture droite; les raies d'étincelle en écriture penchée.

i = Intensité observée dans le spectre de l'alliage le plus riche en bismuth (35,2% Bi de l'étain; 56% Bi de la plomb).

s = sensibilité: Contenu en Bi du dernier alliage, dont le spectre présente la raie en question.

1) M. Kimura et G. Nakamura - Japan. J. of Physics 3. 1924 page 213.

2) Frank, Foote, Mohler et Chénault - Bur. of Standards, Sci. Pap. N° 490 (1924)

3) G. O. Hermann - Thèse Paris 1901. G. O. Hermann - Thèse Paris 1908. Observations de l'auteur.

4) Flamme du brûleur Bunsen l'air passant sur une étincelle qui jaillit entre 2 électrodes de Bismuth métallique.

5) A. de Gramont et J. Lecq de Boisaudran. Analyse spect. appl. aux recherches de chimie M^{re}. Paris 1924 (Hermann).

Tableau des raies du Silicium
rangées par ordre de sensibilité quantitative

Etat de l'atome de silicium. λ	Longueur d'onde	Intensité dans le spectre du cône de la flamme $\lambda \lambda$	Spectres d'arc				Spectres d'étincelle				Spectres d'incandescence $\lambda \lambda \lambda$		Influence de la self-induction $\lambda \lambda \lambda$	Observations
			alliages de Cu		alliages de Fe		alliages de Cu		alliages de Fe		aciers	solutions		
			i	s	i	s	i	s	i	s	s	s		
Si	2 8 8 1,7	15	8	$\frac{1}{1000}$	6	$\frac{1}{1000}$	8	$\frac{1}{1000}$	2	$\frac{1}{1000}$	1,1/1000	5	pers	***)
Si	2 5 1 6,3	10	8	$\frac{1}{1000}$	5	$\frac{1}{1000}$	8	$\frac{1}{1000}$	2	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1000}$	pers	Dans son livre pu-
Si	2 5 2 8,6	15	7	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	5	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	5/1000	2/1000	pers	bli en 1924 M. de
Si	2 5 2 4,2	15	7	$\frac{1}{1000}$	3	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	4,5/1000	5/1000	pers	Gramont revient
Si	2 5 1 4,3	15	7	$\frac{1}{1000}$	3	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	masquée	masquée	pers	sur la sensibilité de
Si	2 5 1 9,4	20	7	$\frac{1}{1000}$	3	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	masquée	masquée	masquée	masquée	pers	la raie 2528 et l'in-
Si	2 5 0 7,0	10	7	$\frac{1}{1000}$	2	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	masquée	masquée	4,5/1000	2/1000	pers	dique comme plus
Si	2 4 3 5,3	4	6	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	masquée	?	pers	sensible que les raies
Si ⁺⁺	2 4 4 5,9	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	?	?	dispa	2519 et 2524.
Si ⁺⁺	3 0 8 6,6	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	masquée	masquée	dispa	
Si?	3 0 9 3,6	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	tr	$\frac{1}{1000}$	masquée	masquée	pers	
Si ⁺⁺	3 7 9 1,8	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	12/100	masquée	dispa	
Si	3 9 0 5,7	-	5	$\frac{1}{1000}$	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	12/100	pers	pers	
Si	2 3 6 1,4	-	5	$\frac{1}{1000}$	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	masquée	4,7	pers	
Si	2 9 8 7,8	-	5	$\frac{1}{1000}$	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	masquée	1000	pers	
Si ⁺	4 1 2 8,1	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	-	-	dispa	
Si ⁺⁺	4 1 3 1,0	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	2,8	100	dispa	
Si ⁺⁺	4 5 5 2,7	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	2,8	100	dispa	
Si ⁺⁺	3 8 0 6,9	-	-	-	-	-	4	$\frac{1}{1000}$	-	-	masquée	9,4	dispa	
Si ⁺	3 8 5 3,64	-	-	-	-	-	3	$\frac{1}{1000}$	-	-	5/100	1000	dispa	double
Si ⁺	3 8 6 2,8	-	-	-	-	-	3	$\frac{1}{1000}$	-	-	5/100	1000	dispa	
Si ⁺⁺	4 5 6 7,9	-	-	-	-	-	3	$\frac{1}{1000}$	-	-	5/100	1000	dispa	
Si ⁺⁺	4 5 7 4,9	-	-	-	-	-	3	$\frac{1}{1000}$	-	-	14/100	1000	dispa	
Si ⁺⁺	3 7 9 6,5	-	-	-	-	-	3	$\frac{1}{1000}$	-	-	masquée	?	dispa	
Si ⁺	4 1 9 1,1	-	-	-	-	-	2	$\frac{1}{1000}$	-	-	?	?	dispa	
Si	2 4 3 8,9	-	-	-	-	-	1	$\frac{1}{1000}$	-	-	?	?	pers	

Les raies d'arc sont inscrites en caractères droits; les raies d'étincelle en écriture penchée

i = Intensité observée dans l'alliage le plus riche en silicium (10% Si dans le cuivre; 0,5% Si dans le fer)

s = Sensibilité: Veneur en silicium du dernier alliage dont le spectre présente encore la raie en question

*) M. Kimura et G. Nakamura. Japan. J. of Physics. 3. 1924 page 203.

J. H. Ecker. Proc. Roy. Soc. 63. 1889 pp 449-452 et 67. 1900 pp. 403-409.

**) Kayser et Runge. Handbuch der Spektroskopie. 76 page 491; probablement d'après:

a. de Gramont et Ch. de Watteville. CR. 147. 1908 pp 239-242.

***) A. de Gramont. CR. 173. 1921. page 13.

***) A. de Gramont et Ch. de Watteville. CR. 147-1908 pp 239-242

A. de Gramont. Chem. News. 88. 1903 page 238.

****) G. Wendt. Ann. der Physik. 14. 52 pp 761-774. attribuée à tout les raies: 2881-2513-2528-2524-2514-2519 et 2507 à l'atome Si⁺.

Tableau des raies du CADMIUM

rangées par ordre de sensibilité.

État de l'atome	Longueur d'onde	Sp. de flamme		Spectres d'arc alliages Zn-cd		Sp. d'étincelle alliages Zn-cd		Intensité d'après Eder et Valenta 3)	Influence de la self-induction 4)	Observations
		Enveloppe	Cône	i 1)	λ 2)	i	λ			
Cd +	2748,7	4	3	—	—	■	2/100.000	10	pers	M de Gr. sensible 5)
Cd +	2573,1	4	3	—	—	■		10	pers	
Cd	3610,7	3	marquées par le fond continu	●	2/1.000.000	●	8/1.000.000	10	pers	M de Gr. sensible 5)
Cd	3466,3	2		●		●		10	pers	
Cd	3403,7	1		●		●		10	pers	
Cd	4799,9	Ar		●	8/1000000	8	8/100.000	10	pers	M de Gr. sensible 5) 7)
Cd	4678,4	Ar		●	8/100.000	8		10	pers	M de Gr. sensible 5) 7)
Cd	5086,1	Ar		●		8		10	pers	M de Gr. sensible 5) 7)
Cd	4415,5	—		8		8		10	pers	
Cd	3261,2	5		8	3,9/10.000	8	3,9/10.000	10	pers	
Cd	3252,2	—		8		6		8	pers	
Cd	3612,9	—		8		6		8	pers	
Cd +	3535,8	—	—	—	—	5	9,4/1000	8	disp	
Cd	2837,2	—	—	8	7,8/10.000	5		8	pers	
Cd	2329,4	—	—	4	1,87/100	3		6	pers	7)

Les raies d'arc sont inscrites en écriture droite; les raies d'étincelle en écriture penchée.

1) i = Intensité observée dans l'alliage le plus riche en Cadmium (30 % Cd).

2) λ = sensibilité: contenu du Cd du dernier alliage dont le spectre présente encore la raie en question.

3) Spectres d'étincelle - J. M. Eder et E. Valenta - Wien Akad. 68. 1899 pp 531-554.

4) Observations propres de l'auteur. Voir aussi:

E. A. Hemsalech - Thèse Paris 1901.

E. Néculcea - Thèse Paris 1908.

A. Williams - Thèse Buenos-Ayres 1915.

5) A. de Gramont - Op.cit. page 284.

6) Fowler - Report on series in line spectra Londres 1922 et 1927 (Hewlett Press)

M. Kimura et E. Nakamura - Japan J. of Physics - 3. 1924. page 206.

7) Région de faible sensibilité pour les plaques utilisées.

2. Conclusions. — De l'examen de ces tableaux, on peut tirer les conclusions suivantes, pour le cas des métaux étudiés :

1. *L'ordre des raies, classées d'après leur sensibilité quantitative décroissante, est le même que si on les classait par ordre d'intensité décroissante dans le spectre de l'alliage le plus riche, aussi bien pour les spectres d'arc que pour les spectres d'étincelle.*

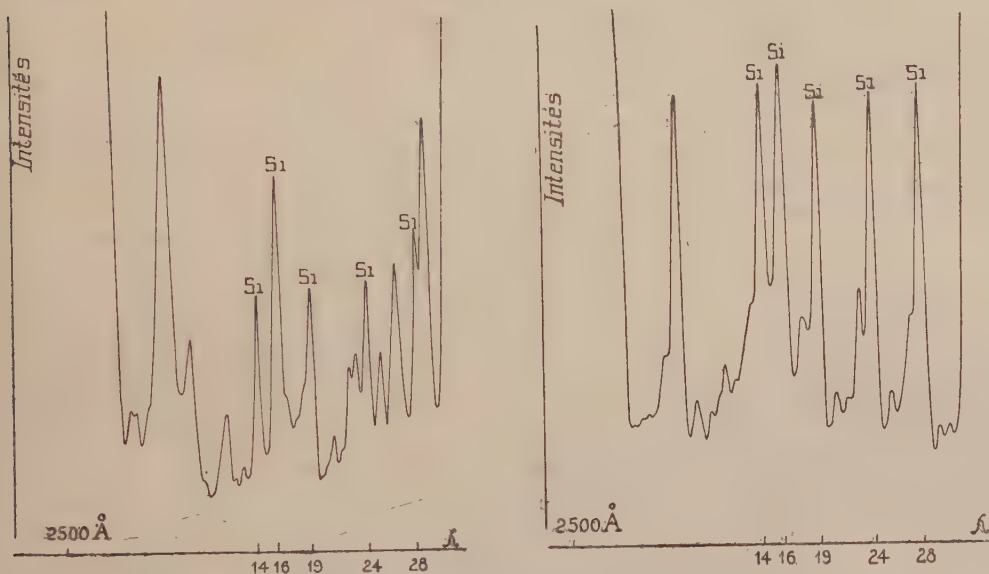


Fig. 12. — Intensité des raies du Silicium dans la région λ 2500 Å.

a) Spectre d'étincelle.

b) Spectre d'arc.

Dans le spectre d'étincelle, la différence entre l'intensité de la raie λ 2516 et celle des autres est moins marquée que dans le spectre d'arc. — Une remarque analogue peut être faite au sujet des sensibilités. (Voir tableau page 68).

Un exemple montrant le rapport étroit qu'il y a entre l'intensité d'une raie et sa sensibilité est donné par les raies du silicium : la différence entre la sensibilité du groupe des raies 2881 et 2516 Å et celle des autres est beaucoup moins marquée dans les spectres d'arc que dans les spectres d'étincelle.

La même chose peut être dite quant à leurs intensités, telles qu'elles résultent des mesures faites au microphotomètre (fig. 12).

2. *Pour les spectres d'étincelle, la classification est indépendante de l'action que peut avoir la self-induction sur les différentes raies. Elle ne dépend pas non plus de la présence ou de l'absence des différentes raies dans les spectres de flamme.*

3. *Lorsqu'on passe de l'étincelle à l'arc, il faut supprimer les raies qui disparaissent sous l'action de la self-induction.*

Ces raies sont faibles dans les spectres d'arc obtenus avec le métal pur. Leur limite d'apparition y est très élevée. Elles manquent des spectres de flamme, (et notamment dans l'enveloppe) obtenus par M. de Watteville. Elles sont quelque-

fois présentes dans les nôtres (flamme plus chaude). Ces raies sont émises par les atomes en divers degrés d'ionisation

La classification des autres raies reste la même pour l'arc que pour l'étincelle.

4. *La sensibilité de toutes les raies communes à l'étincelle et à l'arc se trouve cependant augmentée lorsqu'on passe de cette première source de lumière à la seconde.*

5. *La classification dont il s'agit plus haut est indépendante de l'alliage dans lequel se trouve engagé le métal étudié.*

6. *Cependant un même métal peut être plus sensible dans une série d'alliages que dans une autre.*

Ses raies sont alors plus intenses pour une même teneur des alliages des deux séries et leurs limites d'apparition se trouvent abaissées.

7. *Les raies qui figurent en tête de la classification — les plus sensibles — sont toujours présentes dans les spectres de flamme et notamment dans l'enveloppe, où elles ont des intensités remarquables.*

8. *Le réciproque de cette constatation n'est cependant pas toujours vrai : il y a des raies qui figurent avec une intensité notable dans le spectre de l'enveloppe de la flamme (la raie 3261 du Cd) qui, malgré cela, sont faibles et relativement peu sensibles dans l'arc et l'étincelle.*

L'explication de ce phénomène sera donnée au cours du dernier chapitre du présent travail (page 102).

3. Sensibilité relative des raies de quelques éléments. — Ces conclusions nous ont incité à poursuivre des recherches analogues, aussi bien que pour les mêmes métaux dans d'autres alliages, que pour d'autres métaux dans divers alliages.

Ces études, ayant pour but surtout la détermination de la sensibilité relative des raies les plus sensibles, ont porté sur des alliages métalliques, préparés au laboratoire ⁽¹⁾ et sur des métaux commerciaux contenant seulement des traces de l'élément recherché.

Dans ces conditions, il a été difficile — voire même impossible — de donner les limites d'apparition des différentes raies.

Les tableaux suivants synthétisent les résultats de ces observations.

⁽¹⁾ Le chiffre, inscrit en tête de chaque colonne, renfermant les résultats obtenus avec un alliage donné, indique le numéro d'ordre de l'alliage dans notre collection et par conséquent n'a, pour ainsi dire, aucune signification.

Tableau des raies sensibles du Bismuth dans divers alliages
rangées par ordre de sensibilité

Sensibilité d'excitation	Etat de l'atome	Longueur d'onde	Sp. de flamm. anc. 1)		Spectres d'arc										Influence de la diffusion		Spectres d'étincelle										Résultats de M. de Gramont								
			Cône	Invertible	Pb	Pb	Pb	Sn	Sn	Cu	Cu	Zn	Zn	Bi	Pb	Pb	Pb	Sn	Sn	Cu	Cu	Zn	Zn	Bi	Pb	Pb		Pb	Sn	Sn	Cu	Cu	Zn	Zn	
					2.2	2.3	2.4	10	11	12	12	12	12		12	12	12	12	12	12	12	12	12		12	12		12	12	12	12	12	12	12	12
4, 04v	Bi	3067, 8	5	5	rem	4	3	2	2	1	—	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	rem	4	3	2	2	2	1	—	—	—	—	—	ultime sensible
4, 04v	Bi	4722, 7	3	3	rem	3	2	1	1	tr	—	2	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	rem	3	2	1	1	1	1	—	—	—	—	—	ultime sensible
< 8v	Bi	2898, 6	—	—	rem	2	1	tr	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	●	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi ⁺⁺	2938, 4	2	2	rem	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	■	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
50v	Bi ⁺⁺	2855, 8	—	—	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
20v	Bi ⁺⁺	2414, 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2780, 7	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2989, 0	2	2	8	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible
< 8v	Bi	3024, 8	2	2	8	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2993, 4	2	2	8	2	1	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2628, 2	1	1	8	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2696, 8	1	1	6	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	2730, 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	3597, 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
< 8v	Bi	3510, 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
14v	Bi ⁺	4259, 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	
25v	Bi ⁺	3695, 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	tr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ultime sensible	

Les raies d'arc sont inscrites en caractères droits ; les raies d'étincelles en écriture penchée.

1) Flamme du brûleur Bunsen, l'arc passant sur une étincelle qui pallie l'arc aux électrodes en Bi métallique.

2) - Kark. - Moller Foote et Chénault. -- Bur. of Stand. Sci. par N° 490. (1924).

3) M. Kimura, et G. Nakamura. -- Japan. J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

4) G. A. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

5) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

6) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

7) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

8) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

9) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

10) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

11) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

12) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

13) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

14) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

15) G. Kemsalech. -- J. of Physico. -- 3. 1924, page 213.

Tableau des raies pensibles du CADMIUM rangées par ordre de sensibilité.

Potentiel d'excitation	Notation de série	Nom de la série	État de ϵ	Longueur d'onde	Source	Caractéristiques	Spectres d'arc	Spectres d'étincelle	Observations
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 1s	II ^e secondaire et I ^e tertiaire	Cd ⁺	2114,5	4	-	-	-	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 1s	I ^e tertiaire	Cd ⁺	2265,1	3	-	-	-	ultra-violet
6 v	1s - 2p	II ^e tertiaire	Cd	2288,8	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 3d1	I ^e tertiaire	Cd ⁺	2310,0	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 3d2	de doublets	Cd ⁺	2494,7	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 3d1	de doublets	Cd ⁺	2748,7	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 2s	II ^e tertiaire	Cd ⁺	2748,7	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 2s	de doublets	Cd ⁺	2748,7	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 1s	II ^e tertiaire	Cd	4799,9	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 1s	de doublets	Cd	4799,9	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p3 - 1s	de triplets	Cd	4678,4	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 1s	de triplets	Cd	5086,1	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p1 - 3d1	I ^e tertiaire	Cd	3670,7	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p2 - 3d2	de triplets	Cd	3466,5	4	5	5	5	ultra-violet
$< 10 \text{ v}$	2p3 - 3d3	de triplets	Cd	3403,7	4	5	5	5	ultra-violet
4 v	1s - 2p2	Couplé tertiaire	Cd	3267,2	5	6	6	6	ultra-violet
19 v	2p1 - 2s	II ^e tertiaire	Cd	3252,8	5	6	6	6	ultra-violet

Les raies d'arc sont inscrites en caractères penchés, les raies d'étincelle en caractères droits.

1) A. Knoch et R. Cheneault - Stages in the excitation of spectra of cadmium J. Opt. Soc. Am. - 10. 1925 pp. 650-653.

2) A. Knoch et R. Cheneault - Report on series in line spectra - Londres 1927. - (Railway Series).

3) J. Kimura et G. Nakamura - Japan J. of Physics - Berlin 1922 (Springer).

4) Observations propres de l'auteur - voir aussi: Paris 1901.

5) A. Knoch et R. Cheneault - Stages in the excitation of spectra of cadmium J. Opt. Soc. Am. - 10. 1925 pp. 650-653.

6) J. M. Ceder et E. Valenta - Denkschr. Wien Akad. 68. 1899 pp. 531-554

7) Flamme du brûleur Bunsen, s'il est passant sur une étincelle, qui paillit entre deux électrodes en cadmium métallique.

8) A. Knoch et R. Cheneault - Stages in the excitation of spectra of cadmium J. Opt. Soc. Am. - 10. 1925 pp. 650-653.

9) A. Knoch et R. Cheneault - Report on series in line spectra - Londres 1927. - (Railway Series).

10) J. Kimura et G. Nakamura - Japan J. of Physics - Berlin 1922 (Springer).

11) Observations propres de l'auteur - voir aussi: Paris 1901.

12) A. Knoch et R. Cheneault - Stages in the excitation of spectra of cadmium J. Opt. Soc. Am. - 10. 1925 pp. 650-653.

13) J. M. Ceder et E. Valenta - Denkschr. Wien Akad. 68. 1899 pp. 531-554

14) Flamme du brûleur Bunsen, s'il est passant sur une étincelle, qui paillit entre deux électrodes en cadmium métallique.

Tableau des raies sensibles du Mercure dans divers alliages
rangées par ordre de sensibilité.

Potential d'excitation (volts) ¹⁾	Notation de série ²⁾	nom de la série	Etat de l'atome ²⁾	Longueur d'onde	Spectre du c. de la flamme	Spectres d'arc										Spectres d'étincelle				Résultats de M. de Gramont
						Hg ₃	Sn 454	Sn 455	Zn 456	Zn 457	cd 458	Sn 458	Zn 457	cd 458	Sn 454	Sn 455	Zn 456	Zn 457	cd 458	
4.94	15-242	Comb. R. P.	Hg	2536,7	2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	ultime
8.64-8.86	241-24	II ^e second. et princip. des triplets	Hg	5460,7	—	10	●	3	3	2	10	4	2	10	3	3	3	2	—	sensible
7.46-7.73	242-24		Hg	4358,3	—	10	●	3	3	2	10	4	10	10	3	3	3	1	—	sensible
8.64-8.86	243-24		Hg	4046,9	—	6	6	3	3	2	10	4	10	10	3	3	3	1	—	sensible
8.86-9.37	243-343		Hg	2967,5	—	?	6	3	3	1	—	4	10	10	3	3	2	10	—	sensible
8.87-9.37	242-343	I ^e second des triplets	Hg	3131,6	—	8	6	3	3	1	—	4	10	10	3	3	2	—	—	sensible
	241-341		Hg	3650,2	—	10	5	2	2	—	—	3	10	10	7	5	2	1	—	—
8.80	241-342		Hg	3654,8	—	6	4	2	1	—	—	2	8	8	7	4	1	—	—	—
	241-343		Hg	3663,3	—	6	4	2	1	—	—	1	9	9	7	3	10	—	—	—
9.15	242-342	II ^e second des triplets	Hg	3125,7	—	10	4	2	1	—	—	10	10	10	7	2	—	—	—	—
9.19	241-34		Hg	3341,5	—	6	4	2	1	—	—	8	8	8	6	—	—	—	—	—
	242-34		Hg	2893,9	—	6	4	2	1	—	—	10	10	10	6	—	—	—	—	—
9.23	243-34		Hg	2752,8	—	8	4	2	1	—	—	8	8	8	6	—	—	—	—	—

1) M. W. Milne. — The significance of certain critical potentials of mercury, in terms of metastable atoms and radiation. Phys. Rev. 28. 1926 pp. 23, 275.
2) Paschen et Götze. — Strahlungsgesetze der Linienenspektren. Berlin 1922. (J. Springer).
3) H. Kayser et E. Künze. — Wiedem. ann. 43. 1891. pp. 384-409.
4) J. Edöf et E. Valenta. — Denkschr. Wien. Akad. 55. 1895 pp. 479-502.
5) G. de Gramont. — Op. cit. page 294.
6) Flamme du brûleur. Bunsen, qui passant par une étincelle, qui jaillit entre deux électrodes de charbon et un bain de mercure métallique.

Tableau des raies sensibles de l'ALUMINIUM dans divers alliages
rangées par ordre de sensibilité

Notation de la série	nom de la série	état de l'atome	longueur d'onde	Spectres d'arc										Spectres d'éclincelle										sensibilité dans les analyses	Réactivité de l'atome
				Op. de l'analyse	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al		
2A-2A1	1 ^{re} secondaire et	Al	3961,5	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	ultime
2A-2A2	2 ^{de} secondaire	Al	3944,0	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	ultime
2A-3A1	1 ^{re} secondaire de doublets	Al	3002,7	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
2A-3A2	2 ^{de} secondaire de doublets	Al	3082,2	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
		Al*	2815,4	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
		Al**	3587,3	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
		Al**	3601,6	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
		Al**	3612,4	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
2A1-2A	1 ^{re} secondaire de doublets	Al	2660,5	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
2A1-2A	2 ^{de} secondaire de doublets	Al	2652,6	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
2A1-4A2	1 ^{re} secondaire de doublets	Al	2572,5	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible
2A1-4A2	2 ^{de} secondaire de doublets	Al	2566,1	ind. ind.	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	sensible

Les raies d'arc sont inscrites en caractères droits, les raies d'éclincelle en caract. penchés

- 1) Fowler - Report on series in line spectra - Londres 1922 - 1924 (Hietway Press)
- 2) Sacken et Götze - Seruengerette der Emissionsspektren - Berlin 1922 - (J. Springer)
- 3) Kimura et G. Nakamura - Japan J. of Physics - 3 - 1924 page 202.
- 4) H. Guntter, dans le Handbuch der Spektroskopie de Kayser et Konnen - Leipzig 1924
- 5) G. A. Remscheid - Chère - Paris 1901.

Observations propres de l'auteur

- 6) H. Guntter - Zeit. für Wiss. Photogr. - 13. 1913, page 11
- 7) W. R. Bostley - Phil. Trans. II - 1884 page 327.
- 8) Rollock et Leonard - Proc. Roy. Soc. Dublin - 1908 N° 18.
- 9) A. de Gramont - Op. cit - page 294.

- 10) Flamme du brûleur Bunsen, l'arc passant sur une éclincelle qui jaillit entre deux électrodes en Al métallique.
- 11) alliage léger : 93% Mg + 3,95% Cu + 2,15% Al
- 12) alliage léger : 83% Mg + 17% Cu + traces d'Al.

Tableau des raies sensibles de l'argent dans divers alliages
rangées par ordre de sensibilité

Notation de série 1)	Nom de la série	Etat de l'atome 2)	Longueur d'onde	In- de flamme 3)	Spectres d'arc						Influence de la diffraction 5)	Spectres d'émission						Sensibilité dans le spectre 10)	Sensibilité dans la lumière blanche 11)	
					Ag	Ag	Cu	Su	Zn	Pb		Pb	Ag	Cu	Su	Zn	Pb			Pb
10-2-4-2	1 ^{re} grand triplié	Ag	3583,0	6	10	renv	1	3	6	3	6	5	4	renv	8	6	5	4	1	10.000
10-2-4-1	1 ^{re} double	Ag	3280,7	6	10	renv	1	3	6	3	6	5	4	renv	8	6	5	4	1	10.000
2-4-1-3-4-1	1 ^{re} secondaire	Ag	5465,4	-	10	5	10	3	4	5	4	3	3	10	6	5	4	3	1	10.000
2-4-2-3-4-2	1 ^{re} double	Ag	5209,0	-	10	5	10	3	4	5	4	3	3	10	6	5	4	3	1	10.000
2-4-1-4-2-1	1 ^{re} secondaire	Ag	4212,1	-	5	8	4	1	2	4	3	2	2	renv	5	4	3	2	1	10.000
2-4-1-4-4-1	1 ^{re} double	Ag	4210,8	-	5	8	4	1	2	4	3	2	2	renv	5	4	3	2	1	10.000
2-4-1-3-2	1 ^{re} secondaire	Ag	4668,7	-	4	8	4	10	marquée	3	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-2-3-2	1 ^{re} double	Ag	4476,3	-	2	6	2	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-2-4-2	1 ^{re} double	Ag	4055,4	-	2	6	2	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	5471,5	-	6	2	2	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-4-2	1 ^{re} double	Ag	3981,5	-	6	2	2	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2436,7	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2415,3	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2320,4	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2334,4	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2324,8	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2317,1	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag	2309,7	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag +	2280,1	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag +	2258,0	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag +	2767,6	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-
2-4-1-3-2	1 ^{re} double	Ag +	2711,9	-	4	4	1	10	10	2	2	1	renv	renv	4	3	2	1	-	-

Les raies d'arc sont inscrites en caractères ordinaires droits. Les raies d'émission en écriture penchée.

1) Gruber - Report on series in line spectra. Londres 1922 et 1927 (Melbury Press).

2) Fraunhofer et Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

3) Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

4) Fraunhofer et Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

5) Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

6) Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

7) Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

8) Fraunhofer - Séries spectrales des éléments - Berlin - 1922 (J. Springer).

9) Photographies spectrales sur plaque ordinaire. Les observations directes montrent une sensibilité plus grande de ces lignes.

Tableau des raies sensibles du Cuivre dans
divers alliages (rangées par ordre de sensibilité).

Notation de série	Nom de la série	Mat. de l'alliage	Longueur d'onde	Sp. de flamme		Spectres d'arc							Influence de la température	Spectres d'étincelle						Sensibilité dans l'aluminium	Sensibilité de M. de Gramont.
				Enveloppe	Cône	Cu 5)	Cu 442	Mg impur 460	Zn impur 424	Al impur 421	Ag fin 461	Cu 5)		Cu 442	Mg impur 460	Zn impur 424	Al impur 421	Ag fin 461			
10-2p1	1 ^{re} second et	Cu	5247,7	6	6	10	●	●	8	8	4	persiste	10	renv	8	7	7	2	5	ultime	
10-2p2	principale de doublets.	Cu	5274,1	6	6	10	●	●	8	8	4	persiste	10	renv	8	7	7	2	10000	ultime	
2p1-3d1	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	5218,9		10)	10	●	8	7	8	3	persiste	8	●	7	6	6	—	5	sensible	
2p2-3d1	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	5218,9	3	5	10	●	8	7	8	2	renforcée	3	5	—	—	—	—	5	100	
		Cu	5153,3		10)	8	8	7	6	7	2	renforcée	6	●	6	5	6	—	—	sensible	
		Cu	5105,5		10)	8	8	6	6	7	2	renforcée	4	8	5	4	5	—	—	sensible	
		Cu	2824,3	2	4	8	8	6	6	7	2	renforcée	4	8	5	4	5	—	(1/100)	—	
		Cu	2492,1	2	3	8	8	6	6	7	2	renforcée	2	—	—	—	—	—	(5/1000)	—	
2p1-3d2	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	5220,3			6	7	6	6	7	1	renforcée	3	—	—	—	—	—	—	—	
2p1-4d2	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	4062,9	1	2	6	7	5	5	6	—	renforcée	2	—	—	—	—	—	—	—	
2p2-4d2	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	4022,8	1	2	6	7	5	5	6	—	renforcée	2	—	—	—	—	—	—	—	
	1 ^{re} sec. de doubl.	Cu	2441,6	?	2	6	7	5	5	6	—	renforcée	2	—	—	—	—	—	(1/100)	—	
2p1-3d	1 ^{re} secondaire	Cu	4591,0	1	2	6	7	5	5	6	—	renforcée	2	—	—	—	—	—	—	—	
2p2-3d	doublets	Cu	4480,6	1	2	6	7	5	5	6	—	renforcée	1	—	—	—	—	—	—	—	
F. 4 f	Combinaison	Cu	2369,8	?	?	6	7	5	5	6	—	renforcée	1	—	—	—	—	—	2	1000	
		Cu ⁺	2544,9	—	—	2	—	—	—	—	—	dispar	4	8d	4d	3d	4d	—	—	—	
		Cu ⁺	2689,4	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	4	8d	4d	1d	4d	—	5	1000	
		Cu ⁺	2769,8	—	—	3	—	—	—	—	—	dispar	4	7d	arcible	4d	—	—	—	—	
		Cu ⁺	2901,1	—	—	1	—	—	—	—	—	dispar	4	7d	3d	7d	3d	—	—	—	
		Cu ⁺	2713,6	—	—	1	—	—	—	—	—	dispar	4	7d	2d	arcible	2d	—	1	100	
		Cu ⁺	2506,4	—	—	1	—	—	—	—	—	dispar	3	6d	arcible	7d	—	—	—	—	
		Cu ⁺	2600,4	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	3	6d	—	—	—	—	—	—	
		Cu ⁺	2403,4	—	—	1	—	—	—	—	—	dispar	3	5d	—	—	—	—	—	—	

Les raies d'arc sont inscrites en caractères droits; les raies d'étincelles en caractères penchés.

1) La région étudiée s'étend entre les longueurs d'onde 2360 Å et 5218 Å.

2) A. Fowler - Report on series in line spectra - Comptes 1922 et 1927 (Pledway Press).

3) Paschen et Goltz - Seriengesetze der Linienpektren - Berlin 1923 - (J. Springer).

W. M. Riehl - A treatise on the analysis of spectra - Cambridge 1921 - (The University Press)

4) M. Kimura et G. Nakamura - Japan. J. of Physics - 5 - 1924 - page 204.

5) H. Hasbach - Zeit. f. Wiss. Photogr. 13 - 1914 - page 399.

6) G. A. Hermans - Chém. Paris 1901.

7) G. A. Hermans - Chém. Paris 1908.

Observations propres de l'auteur

A. Williams - Chém. Buenos Aires. 1915

7) A. Waché - Recherches quantitatives sur le spectre d'étincelle ultraviolet du cuivre sans l'alumi-
nium - Chém. 1923 - pp 39-41.

8) A. de Gramont - Op. cit. - page 294.

9) Flamme du brûleur Bunsen, l'air passant sur une étincelle qui jaillit entre deux électrodes
de cuivre métallique. Observations limitées à 4957 (plaques photographiques Jungla bande mauve).

10) Observées par M. Ch. de Wattenille - Chém. Paris 1908 -

Tableau des raies sensibles de l'antimoine dans divers alliages (rangées par ordre de sensibilité).

Etat de l'antimoine 1)	Longueur d'onde 2)	Spectres d'arc							Influence de la self-induction 3)	Spectres d'étincelle							Résumé de M. de Gramont 4)		
		Sb 5)	Sb	Zn 449	Zn 450	Pb 451	Sn 443	Bi 452		Cu 453	Sb 6)	Sb	Zn 449	Zn 450	Pb 451	Sn 443		Bi 452	Cu 453
Sb	2 5 9 8,1	6	renv	6	4	2	2	1	3	persiste	6	renv	4	3	1	1	tr	1	ultime
Sb	2 5 2 8,5	6	renv	6 d	4 d	2 d	2 d	1 d	3 d	persiste	6	renv	4 d	2 d	1 d	1 d	tr	1 d	ultime
Sb	2 3 1 1,5	6	renv	6	4	2	2	1	3	persiste	6	renv	4	2	1	1	—	1	sensible
Sb ⁺⁺	4 3 5 2,3	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	6	●	4	2	1	1	—	1	
Sb	2 1 7 5,9	5	●	6	4	—	—	—	—	persiste	4	8	3	1	tr	tr	—	tr	
Sb	2 7 6 9,9	5	●	marquée	1	2	tr	2	tr	persiste	4	8	marquée	tr	tr	—	tr		
Sb	2 8 7 7,9	5	●	5	4	tr	1	tr	1	persiste	4	8	3	1	tr	—	—	—	
Sb ⁺	3 5 0 4,5	4	●	5	3	—	tr	—	tr	persiste	5	8	3	1	—	—	—	—	
Sb ⁺⁺	3 0 4 0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	5	8	3	1	—	—	—	—	
Sb ⁺⁺	4 2 6 5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	5	8	3	1	—	—	—	—	
Sb ⁺	4 3 1 6,9	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	5	7	3	1	—	—	—	—	
Sb	2 6 1 2,4	4	8	5	3	—	—	—	—	persiste	4	7	3	1	—	—	—	—	
Sb	2 6 7 0,7	5	8	5	3	—	—	—	—	persiste	4	7	3	tr	—	—	—	—	
Sb	3 2 6 7,5	4	7	4	2	—	—	—	—	persiste	4	6	2	—	—	—	—	—	sensible
Sb	3 0 2 9,8	4	7	4	2	—	—	—	—	persiste	4	6	2	—	—	—	—	—	
Sb	2 4 4 5,5	4	7	4	2	—	—	—	—	persiste	4	6	1	—	—	—	—	—	sensible
Sb	3 2 3 2,5	4	7	4	1	—	—	—	—	persiste	3	6	1	—	—	—	—	—	
Sb	3 7 2 2,8	3	6	3	1	—	—	—	—	persiste	4	5	1	—	—	—	—	—	
Sb	3 6 3 7,8	3	6	3	tr	—	—	—	—	persiste	4	5	tr	—	—	—	—	—	
Sb	4 0 3 3,6	3	6	3	tr	—	—	—	—	persiste	4	5	tr	—	—	—	—	—	
Sb	2 7 1 8,9	3	5	2	—	—	—	—	—	persiste	4	5	—	—	—	—	—	—	
Sb ⁺⁺	3 7 3 9,0	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	4	4	—	—	—	—	—	—	
Sb ⁺⁺	4 6 9 3,1	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	4	4	—	—	—	—	—	—	
Sb ⁺⁺	4 5 9 1,95	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	4	3	—	—	—	—	—	—	
Sb ⁺	4 1 3 4,0	—	—	—	—	—	—	—	—	dispar	4	3	—	—	—	—	—	—	

Les raies d'arc sont inscrites en caractères droits; les raies d'étincelle en écriture penchée

1) A. Ruark, J. Mohler, J. Foote et R. Chenault. Bur. Stand. Sci. Pap. N° 420. 1924.

2) M. Kimura et G. Nakamura. Japan J. of Physics. 3. 1924. page 208.

3) G. A. Hemoaleck. Thèse Paris 1901.

G. néculcea. Thèse Paris 1908.

Observations propres de l'auteur.

4) A. de Gramont. Op. cit. page 294.

5) H. Kayser et C. Runge. Wiedem. Ann. 52. 1894. pp 93. 113.

6) H. Schippers. Dissert. Bonn 1912.

Tableau des raies sensibles du Carbone dans divers alliages rangées par ordre de sensibilité.

Longueur d'onde ¹⁾	Spectres d'arc 151 à 164	Spectres d'étincelle							Observations ¹⁾	Composition des alliages
		C ²⁾	151	152	153	154	155	156		
2478,6	●	10	6	6	6	4	4	4	Premier terme de la série principale simple	151. Molybdène à 89% C.
2296,9	—	10	5	6	6	4	3	3		152. Chrome à 15,0% C.
4267,2	—	8	5	6	6	3	3	3		153. Chrome à 13,0% C.
2512,1	—	8	5	5	5	2	2	2		154. Chrome à 9,6% C.
2509,2	—	8	4	5	4	1	2	1		155. Chrome à 4,5% C.
2836,9	—	8	4	3	3	1	2	1	Premier terme de la série princ. des doublets.	156. Chrome à 3,3% C.
2837,8	—	8	4	3	3	1	2	1		157. Chrome à 2,0% C.
2747,2	—	4	3	3	3	maîtrisée	1d	1		158. Ferromanganèse: 13% Fe+80% Mn+7% C.
2641,3	—	3	2d	2d	2d	1d	2d	1d		159. Manganèse à 1% C.
2993,5	—	2	2d	2d	2d	2d	1d	1d		160. Fontelgue: 98% Fe+1% Mn+0,8% C.
2968,0	—	1	2d	2d	2d	2d	—	1d		161. Ferromanganèse: 20% Fe+79% Mn+0,8% C.
3165,5	—	1	2d	2d	2d	2d	—	1d		162. Ferromanganèse: 78% Fe+18% Mn+0,5% C.
										163. Ferrosilicium: 12% Fe+78% Si+0,1% C.
										164. Ferrosilicium: 10% Fe+90% Si+0,00% C.

1) Tachen et Götze. Seriengesetze der Linienpektren... Berlin 1902 (J. Springer)

2) Deslandres... CR. 180. 1895 44 1259. 1260.

4. Cas des éléments possédant un seul électron de valence. — Ces résultats ne font que confirmer les conclusions déjà exposées.

Il y a cependant un phénomène intéressant à relever au sujet du cuivre et de l'argent.

Comme il a été déjà dit, les spectres de ces métaux sont émis par des sauts d'un seul *électron de valence* entre les différentes orbites de l'atome. Il s'en suit donc que l'augmentation d'intensité de certaines d'entre leurs raies se fait aux dépens des autres. Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour les éléments qui possèdent un seul électron de valence que pour ceux qui en possèdent plusieurs.

Sous l'action de l'étincelle, l'électron d'un plus grand nombre d'atomes est rejeté dans les orbites relativement éloignées du noyau, ce qui provoque une augmentation d'intensité des raies correspondantes. Ceci se fait aux dépens des raies qui ont leur origine dans des orbites plus rapprochées du noyau. Ces dernières raies sont alors *faibles* dans l'étincelle et leur sensibilité est moindre dans l'étincelle que dans l'arc.

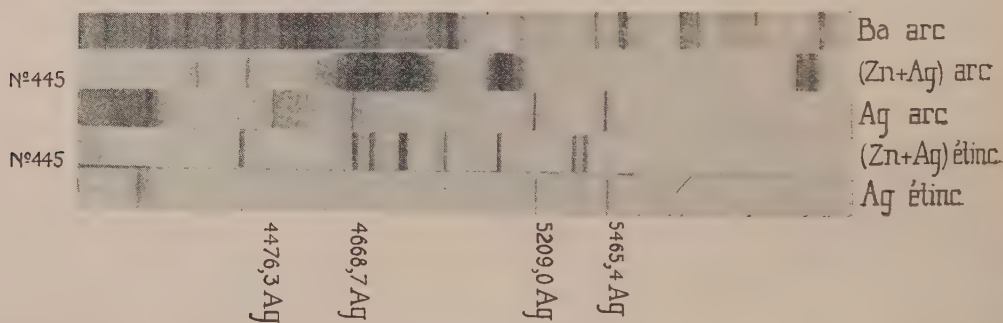


Fig 13. — Raies ultimes de l'ARGENT.

Les raies λ 5209 et λ 5465 Å sont plus intenses et plus sensibles dans le spectre d'arc que dans le spectre d'étincelle.

L'introduction d'une bobine de selfinduction dans le circuit de l'étincelle provoque, comme on l'a déjà vu, une diminution de l'effet dû au trait de feu. Il y a alors un plus grand nombre d'atomes dont l'électron est rejeté sur des orbites peu éloignées du noyau et les raies correspondantes se trouvent renforcées.

Ce renforcement est, naturellement, encore plus accusé lorsqu'on passe à l'arc. Les raies correspondant aux orbites peu éloignées du noyau deviennent alors fortes et leur sensibilité augmente. Cela se fait au détriment des raies de potentiel plus élevé, dont l'intensité et la sensibilité se trouvent fortement diminuées dans l'arc.

5. Conclusions générales. — Comme on peut aisément le remarquer dans les tableaux d'analyse, lorsque la teneur d'un métal dans l'alliage qui sert de source

d'émission diminue, l'intensité de toutes ses raies diminue progressivement et d'une façon continue jusqu'à disparition complète.

Cette diminution se fait de la même manière pour toutes les raies d'un même métal, quelle que soit leur nature ou leur origine.

Interprété à la lumière des théories modernes sur la constitution de la matière, ce résultat nous montre que :

La diminution de la proportion d'un élément dans la source de lumière se traduit par une diminution d'une même importance de la probabilité d'émission de chacune de ses raies.

Cette observation, jointe aux remarques formulées ci-dessus, montre d'une manière indéniable, que :

La sensibilité d'une raie spectrale quelconque, dans une source d'émission donnée, dépend uniquement de son intensité dans le spectre du métal pur, obtenu dans des conditions identiques.

En comparant les résultats obtenus avec des différentes sources de lumière, on peut encore formuler la conclusion suivante :

La diminution de la quantité d'un élément dans une source d'émission ne se traduit pas sur les spectres de la même manière que l'abaissement du maximum d'énergie de cette source. — Pour l'étincelle par exemple, cet abaissement serait produit par une augmentation de la self-induction du circuit de décharge.

Pour fixer les idées, supposons qu'il s'agisse précisément de cette action de la self-induction. Nous avons vu (page 44) que son effet se manifeste par un affaiblissement *des raies de haut potentiel*. Cette action est indépendante de leur intensité dans le spectre primitif.

Par contre, la diminution de la quantité d'un élément entraîne l'affaiblissement de *toutes* ses raies. Cette action est indépendante du potentiel nécessité par leur excitation,

CHAPITRE VII

DES RAIES ULTIMES

1. Définitions de M. de Gramont. — La notion de « *raies ultimes* » a été introduite en Spectrographie par M. de Gramont, à la suite de travaux ayant pour but la détermination des radiations des divers éléments, qui sont les dernières à disparaître lorsque la quantité de l'élément diminue progressivement.

Il a donné le nom de « *raies de grande sensibilité* » à celles qui représentent l'élément en faible quantité ou à l'état de traces. Il a désigné par le terme de « *raies ultimes* » celles qui disparaissent les dernières, donc celles qui présentent le maximum de sensibilité.

Les caractères de ces raies sont, d'après M. de Gramont et exprimés avec ses propres paroles ⁽¹⁾ les suivants :

1. *Elles ne sont pas nécessairement les plus fortes, les plus brillantes, du spectre de l'élément auquel elles appartiennent.*

2. *Elles résistent à l'intercalation d'une forte self-induction (de 0,025 à près de 0,1 henry) dans le circuit de décharge du condensateur.*

3. *Elles sont présentes dans le spectre de l'arc.*

4. *Lorsque le spectre d'un corps fournit des raies spontanément renversables, les raies ultimes figurent parmi celles-ci.*

5. *Elles sont présentes dans le spectre de flammes très chaudes : chalumeau oxyhydrique ou oxyacétylénique ; ou dans l'enveloppe du cône bleu du bec Bunsen.*

6. *Elles trouvent leur place dans les séries de raies dont les longueurs d'onde peuvent être calculées à l'avance par les formules de Rydberg, de Kayser et Runge, de Ritz.*

Les tableaux qui précèdent nous offrent la possibilité d'étudier de plus près la question des raies les plus sensibles des métaux, d'autant plus que les recherches qui ont servi à leur établissement ont porté sur des spectres obtenus avec des sources d'émission de différentes natures.

⁽¹⁾ A. DE GRAMONT, *op. cit.* p. 273.

Dans les pages qui vont suivre, nous allons faire une analyse détaillée de chacun des caractères attribués par M. de Gramont à ses raies ultimes.

Par raison d'unité dans l'exposition, nous avons été cependant obligé d'intervertir quelque peu l'ordre adopté par cet auteur.

2. Remarques sur les conditions de travail de M. de Gramont. — Avant d'aller plus loin, il est utile de faire une remarque au sujet des conditions physiques où s'est placé M. de Gramont pour ses recherches.

Cette question, d'une importance primordiale, a été trop souvent négligée par les divers spectroscopistes qui ont commenté la question des raies ultimes.

La définition des raies ultimes a été donnée pour la première fois par M. de Gramont dans une note présentée à l'Académie des Sciences, au cours de la séance du 21 mai 1907.

A la fin de cette note, on peut lire l'observation ⁽¹⁾ suivante :

« Les raies ultimes ou de grande sensibilité sont les mêmes pour l'étincelle condensée, pour l'étincelle avec ou sans self-induction, pour l'arc et pour les flammes très chaudes. Cette remarque paraît susceptible de faciliter les recherches d'analyses spectrales ».

En consultant nos tableaux de sensibilité, on peut remarquer que cette affirmation ne s'applique pas à toutes les raies les plus sensibles d'un élément dans une source de lumière donnée ; mais qu'elle se rapporte seulement à certaines d'entre elles, qui sont douées d'une grande sensibilité dans toutes les sources de lumière citées par M. de Gramont.

D'après les termes employés par M. de Gramont, il est clair que cet auteur s'est préoccupé « de faciliter les recherches d'analyses spectrales » *en déterminant des raies de grande sensibilité des métaux, qui seraient les mêmes dans tous les spectres obtenus par voie électrique, quelle que soit la source d'émission : arc, étincelle, condensée ou oscillante.*

La juste interprétation de cette assertion serait donc la suivante :

M. de Gramont a donné l'attribut d'« ultimes » aux raies qui sont *les plus sensibles parmi les raies communes à l'étincelle condensée, à l'étincelle oscillante, à l'arc et à la flamme.* Il a exclu les raies qui ne figurent pas dans les spectres obtenus avec l'une quelconque de ces sources d'émission.

Mais, comme il ne s'est jamais attaché à l'étude des spectres d'arc, il résulte qu'il est question ici plutôt des raies communes à l'étincelle condensée et à l'étincelle oscillante.

Comme il le dit lui-même ⁽²⁾, M. de Gramont s'est toujours servi dans ses recherches de l'étincelle oscillante, afin d'éliminer le spectre parasite de l'air et les raies de haut potentiel qui, même très sensibles avec l'étincelle condensée,

⁽¹⁾ C. R., 144, 1907, p. 1101.

⁽²⁾ A. DE GRAMONT, *Sur les modifications apportées par la selfinduction sur les spectres de dissociation.* C. R., 134, 1902, p. 1205.

A. DE GRAMONT, *Emploi de la selfinduction pour la simplification des spectres*, Op. cit., pp. 271 à 272.

ne présentent qu'une sensibilité réduite dans les autres sources. En rangeant ces raies parmi ses « raies ultimes », il aurait restreint la généralité qu'il se proposait d'atteindre.

Un autre argument à l'appui de cette interprétation résulte d'une autre affirmation de M. de Gramont :

Il dit ⁽¹⁾, en effet : « Les métalloïdes : Te, P, As, Sb, C, Si et B, qui donnent des spectres d'arc *peuvent présenter* des raies ultimes. Par contre, les autres : F, Cl, Br, I, O, S, Se et Az, ne donnant pas des spectres d'arc, *ne peuvent présenter* non plus des spectres de raies ultimes ».

Il serait évidemment absurde de croire que les spectres de ces derniers éléments disparaissent d'un seul coup, quand la quantité de ces métalloïdes diminue et qu'il n'y a aucune raie qui soit plus sensible que les autres. Il s'ensuit donc que les raies les plus sensibles dans l'étincelle ont été rayées du tableau, pour la simple raison qu'elles ne figurent pas dans les spectres d'étincelle oscillante, les éléments en question ne donnant pas de spectre d'arc.

3. Influence de la self-induction. — La remarque précédente indique donc dans quel esprit s'est exprimé M. de Gramont en disant que les raies ultimes « résistent à l'intercalation d'une forte self-induction dans le circuit de décharge du condensateur ».

D'après ce qu'on a vu au chapitre troisième (E), on peut se rendre compte que l'influence des fortes self-inductions introduites par M. de Gramont le circuit de décharge de son étincelle s'est manifestée surtout par une diminution considérable de l'effet de la décharge initiale, le « trait de feu » de M. Hemsalech.

Or, ce trait de feu joue le rôle principal dans l'émission des raies de haut potentiel. C'est ainsi que MM. Hartley et Moss ⁽²⁾, qui ont photographié des spectres d'étincelle condensée de métaux purs, sont arrivés, par la diminution progressive du temps d'exposition, à obtenir uniquement les raies dues au trait de feu : ce sont des raies de haut potentiel, qui manquent du tableau de M. de Gramont.

Des résultats analogues ont été obtenus par M. G. Polvani ⁽³⁾.

Par des expériences similaires, poursuivies pour tous les métaux étudiés, nous avons obtenu les raies qui figurent en tête de nos tableaux de sensibilité, qu'elles soient de bas ou de haut potentiel.

D'autre part, MM. Brown et Beams, en faisant jaillir l'étincelle entre électrodes métalliques de magnésium et de cadmium, ont observé que les raies d'étincelle paraissent avant les raies d'arc et que l'intervalle de temps qui s'écoule entre leurs apparitions est de 3×10^{-8} secondes ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ A. DE GRAMONT, *Sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium*, *bore*. *C. R.*, 146, 1908, p. 1260.

⁽²⁾ HARTLEY et MOSS, *Proc. Roy. Soc.*, 22 juillet 1922.

⁽³⁾ G. POLVANI, *Comme varia nel tempo lo spettro della scintilla elettrica*. *Il Cemento*, 20, 1920, pp. 119 à 124.

⁽⁴⁾ F.-L. BROWN et J.-W. BEAMS, *Order of appearance of certain lines in the spark spectra of cadmium and magnesium*. *Journ. opt. Soc. Amer.*, II, 1925, pp. 11 à 15.

RAIES ULTIMES DU CADMIUM

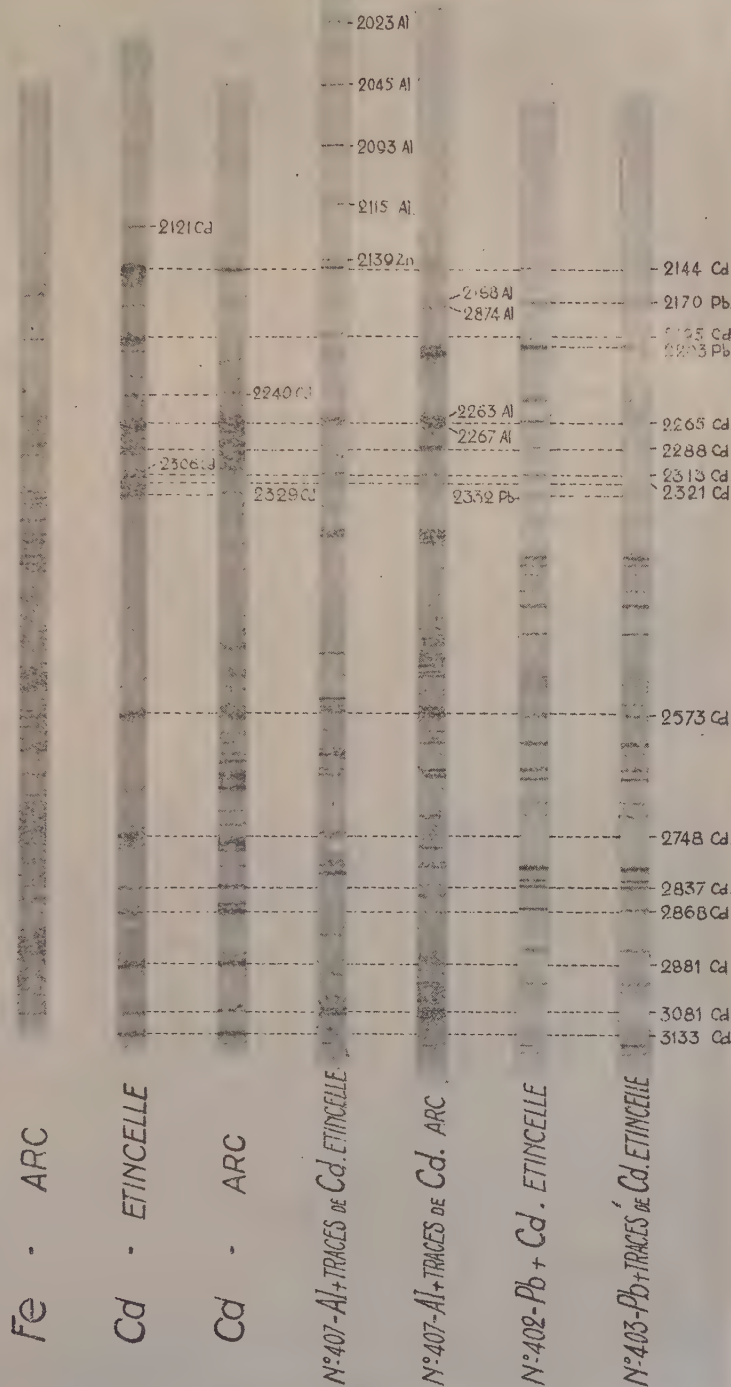


Fig. 14.

RAIES ULTIMES DU ZINC

Fe - ARC

Zn - ETINCELLE

Zn - ARC

Al + TRACES DE Zn . ETINCELLE

Al + TRACES DE Zn . ARC

Pb + TRACES DE Zn . ETINCELLE

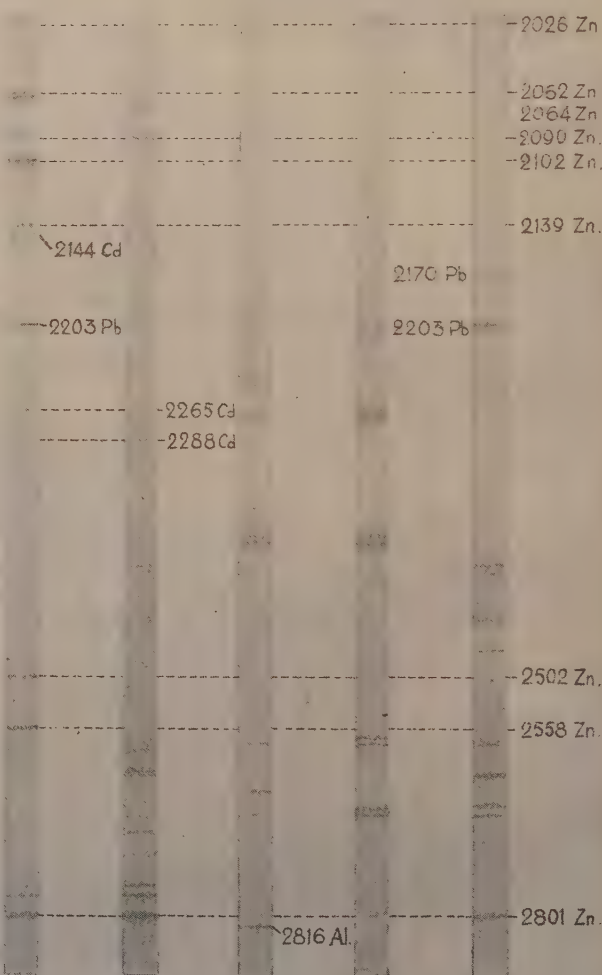


Fig. 15.

On conçoit donc pourquoi le tableau des raies de grande sensibilité donné par M. de Gramont ⁽¹⁾ ne renferme aucune raie de haut potentiel, quelle que soit son intensité dans les spectres d'étincelle obtenus avec les éléments purs.

La cause en réside uniquement dans ce qu'il a été dit plus haut et il n'y a pas lieu de la chercher ailleurs ou de s'imaginer, comme l'ont fait certains commentateurs, que des fautes se soient glissées dans ce tableau.

Les désaccords assez fréquents entre les « raies ultimes » de M. de Gramont et les résultats obtenus par MM. Hartley et Pollock, Léonard et Whellan ⁽²⁾, avec des spectres de solutions salines, proviennent précisément du fait que ces derniers expérimentateurs ont pris en considération les raies de haut potentiel, éliminés systématiquement par le premier.

4. Intensités. — En examinant les tableaux exposés ci-devant, on trouve de nouveaux exemples de raies, appartenant aux atomes ionisés (donc de haut potentiel) qui, malgré leur grande sensibilité et leur intensité dans nos spectres d'étincelle condensée, ne figurent point dans le tableau de M. de Gramont.

Nous pouvons citer comme exemples les raies $\lambda\lambda$ 2855 et 2414 Å du Bi ; $\lambda\lambda$ 2798, 2790, 4481, etc. du Mg ; $\lambda\lambda$ 2064, 2102, 2558 et 2502 Å du Zn ⁽³⁾ et $\lambda\lambda$ 2313, 2194, 2321 du Cd (voir figures 13 et 14 pages 89 et 90).

D'autre part, nous avons extrait des tables de M. Kayser ⁽⁴⁾ pour l'étincelle, toutes les raies ayant l'intensité maxima pour tous les éléments étudiés par M. de Gramont. La plupart d'entre elles coïncident avec les « raies ultimes ou de grande sensibilité » du tableau de M. de Gramont. Celles qui, malgré la grande intensité que leur attribue M. Kayser, n'y figurent pas, sont précisément les raies de haut potentiel dont il s'agit plus haut.

Il en résulte donc que la grande sensibilité quantitative n'est nullement l'apanage exclusif des raies dites de bas potentiel, mais qu'elle appartient aussi aux raies dues aux atomes en divers degrés d'ionisation (donc de haut potentiel). Cette sensibilité est conditionnée uniquement par une forte intensité dans le spectre du métal pur, obtenu dans des conditions d'expérience identiques.

5. De l'émission des raies ultimes. — En complétant la définition de ses raies ultimes, M. de Gramont dit ⁽⁵⁾ : « Les raies d'un élément disparaissent succes-

⁽¹⁾ A. DE GRAMONT, *C. R.*, 171, 1906, pp. 1106 à 1108 et *op. cit.*, p. 254.

⁽²⁾ W.-N. HARTLEY, *Phil. Trans.*, 1884, p. 50 ; *Chem. Soc. Journ.*, 33, 1884, p. 210 ; *Phil. Trans.*, 1884, p. 327.

J.-H. POLLOCK, *Proc. Roy. Soc.*, Dublin, 11, 1907, nos 16, 17, 18.

J.-H. POLLOCK et A. LEONARD, *Ibidem*, 12, 1908, n° 23.

A. LEONARD, *Ibidem*, 12, 1908, n° 24.

J.-H. POLLOCK, *Ibidem*, 13, 1909, n° 31.

A. LEONARD, P.-W. WHELLAN, *Ibidem*, 15, 1918, n° 25.

⁽³⁾ Et même $\lambda\lambda$ 2062, 2026, notées « sensibles », mais qui sont plus persistantes que $\lambda\lambda$ 4810, 4722 et 4680, notées « ultimes ».

⁽⁴⁾ H. KAYSER, *Handbuch der Spektroskopie*, t. IV à VII, 1924.

⁽⁵⁾ A. DE GRAMONT, Mémoire cité. *C. R.*, 144, 1907, p. 1103.

sivement à mesure que la proportion de l'élément en question diminue et cet ordre de disparition est toujours le même. On peut donc concevoir une limite d'apparition du spectre complet d'un élément, au-dessus de laquelle toutes ses raies seraient présentes, et au-dessous de laquelle seulement quelques-unes de ces raies s'affaiblissent pour disparaître ensuite ».

« En comparant les spectres obtenus dans des conditions thermiques et électriques très différentes, on voit que les raies ultimes d'un élément ne sont pas les plus fortes de son spectre, observé au-dessus de la limite d'apparition totale, mais les raies qui résistent à l'intercalation d'une forte self-induction dans le circuit de décharge et qui continuent à être fortes dans l'arc, dans la flamme du chalumeau oxyhydrique... »

Au lecteur non prévenu, le texte transcrit ci-dessus donnerait l'idée que les raies ultimes seraient émises par un mécanisme différent de celui des autres, d'où il résulterait que ces raies ne sont pas les plus intenses au-dessus de la limite d'apparition totale, autrement dit dans le spectre du métal pur.

C'est le cas de certains auteurs américains. Ils ont remarqué que les raies figurant dans le tableau de M. de Gramont sont pour la plupart les raies de bas potentiel qu'on obtient par la méthode du choc électronique ⁽¹⁾.

Ces auteurs ont attribué alors l'émission des raies ultimes *uniquement* aux phénomènes de ce genre qui pourraient intervenir dans l'arc et l'étincelle. Cela revient à dire que la diminution de la quantité de l'élément dans la source de lumière produit le même effet qu'un abaissement de la valeur maxima de l'énergie de cette source. Comme il a été déjà dit (page 44) nos expériences prouvent que ces deux phénomènes sont absolument dissemblables. Cette conception qui attribue l'émission des raies ultimes exclusivement à un mécanisme différent de l'émission des autres est par conséquent mal fondée.

Sans vouloir nier la possibilité de l'excitation par choc électronique dans l'arc et l'étincelle, nous pouvons affirmer — d'après les résultats de nos expériences — que *ces phénomènes sont négligeables*.

D'ailleurs, nous avons déjà fait remarquer qu'avec la diminution de la quantité d'un élément dans la source de lumière, l'intensité de *toutes ses raies diminue, de la même façon, et cela quelque soit leur origine. Finalement, seules les plus intenses subsistent. Elles sont par conséquent les raies ultimes vraies*.

Il n'y a pas dans l'allure de ces phénomènes, un changement qui marquerait cette « limite d'apparition totale », dont parle M. de Gramont.

Il résulte encore de ce qui a été dit sur l'origine des spectres et sur l'influence qu'ont les facteurs énergétiques sur leur structure, qu'une pareille limite est impossible à concevoir. D'ailleurs, la littérature actuelle abonde en découvertes de lignes nouvelles. Où placerait-on donc la « limite d'apparition totale » du spectre d'un élément ?

A la première condition requise par M. de Gramont pour ses raies ultimes, les résultats de nos expériences opposent la suivante :

(1) Voir § 8 du neuvième chapitre (Les raies ultimes et les raies de résonance).

Les raies les plus sensibles ⁽¹⁾ *d'un élément dans n'importe quelle source d'émission sont toujours les raies les plus intenses du spectre que donne l'élément pur dans la même source et dans des conditions d'expérience identiques.*

Cette conclusion, pour si simple qu'elle soit, n'en est pas moins générale.

6. Spectres d'arc. — Le tableau de M. de Gramont ne renfermant que des raies de bas potentiel, il est évident que « ces raies sont présentes dans l'arc », comme il l'a dit lui-même ⁽²⁾.

Nos tableaux de sensibilité montrent que *dans l'arc* comme dans l'étincelle, *toutes les raies les plus intenses de l'élément pur sont très sensibles*. De plus, *l'ordre des sensibilités coïncide avec l'ordre des intensités* résultant des mesures microphotométriques.

Pour les éléments qui ne figurent pas dans ces tableaux, nous avons extrait des tables de M. Kayser les raies ayant l'intensité maxima. Toutes ces raies figurent dans le tableau « des raies ultimes et de grande sensibilité ».

En rapprochant ces résultats de ce qu'il a déjà dit au sujet des éléments possédant un seul électron de valence, nous pouvons conclure que *les raies les plus sensibles ne sont pas les mêmes dans l'arc et dans l'étincelle*, car :

Il y a parmi les raies ultimes de l'étincelle des raies qui n'ont aucune sensibilité dans l'arc : ce sont des raies de haut potentiel.

Il y a parmi les raies ultimes de l'arc des raies qui n'ont aucune sensibilité dans l'étincelle : ce sont les raies de bas potentiel des éléments classés dans la première colonne de la table périodique. Il y a aussi les raies dites de combinaison des éléments qui font partie du groupe du magnésium.

⁽¹⁾ Ou « ultimes » si on veut conserver ce terme.

⁽²⁾ Sauf quelques erreurs : quelques-unes de ces raies ultimes, telles que $\lambda\lambda$ 6245 et 6234 de l' Al^+ , ne figurent pas dans les spectres d'arc.

CHAPITRE VII

DES RAIES ULTIMES (*Suite*)

A. — EXPOSÉ SUCCINCT DE LA QUESTION DES SÉRIES

1. Principe du groupement des raies en séries. — Sur la base de nombreuses observations pénibles et après un effort considérable, les spectroscopistes sont arrivés à grouper en classes les raies spectrales ayant les mêmes caractères. Ils sont parvenus à représenter chaque série ainsi obtenue par une formule générale, susceptible d'en donner directement les longueurs d'onde ⁽¹⁾.

Parmi les chercheurs qui se sont engagés dans cette voie, il faut citer Balmer, Rydberg et Ritz. Les formules générales auxquelles ils ont abouti s'expriment au moyen de la différence de deux termes, dont le premier est constant pour une même série, le deuxième étant variable. Ce dernier est appelé en général *le terme courant* de la série.

Dans ces derniers temps, en partant des conceptions de Bohr sur l'origine des spectres, on a abouti, par des calculs, aux mêmes types de formules, d'où une signification physique donnée aux différents coefficients qui rentrent dans leur expression.

Le développement de ces théories ne présente qu'un intérêt restreint pour le chimiste, et en conséquence pour la question qui nous préoccupe. Aussi nous bornerons-nous à donner un exposé succinct de quelques conceptions qui sont en rapport direct avec la question des raies ultimes.

D'après ce qu'on vient de voir, la théorie de Bohr admet que chaque raie spectrale est émise — ou absorbée — par le saut d'un électron entre deux orbites bien définies, correspondant à deux valeurs différentes de l'énergie interne de l'atome. Comme on l'a déjà dit, la fréquence ν de la raie émise est inversement proportionnelle à la variation de l'énergie interne de l'atome. Elle peut donc être exprimée par deux *termes* spectroscopiques qui mesurent, en unités convenablement choisies, les énergies correspondant à l'état initial et à l'état final.

Les différentes combinaisons qui peuvent intervenir entre ces termes, pris

(¹) Ou plutôt l'inverse de cette grandeur.

deux à deux, permettent le groupement de séries de raies d'un même atome en plusieurs *systèmes*.

Un système est caractérisé par sa *multiplicité*, c'est-à-dire par le nombre maximum de composants que peut avoir chacun de ces termes. C'est ainsi que les raies émises par l'atome neutre du magnésium, par exemple, constituent deux systèmes : un de *raies simples* et l'autre de *triplets*. L'atome neutre de cuivre admet un système de *doublets*, l'atome simplement ionisé Mg^+ admet lui aussi un système de *doublets*, etc...

Dans le spectre du premier ordre d'un élément donné, les systèmes ont tous la même multiplicité, soit paire, soit impaire. Les valeurs paires et impaires alternent pour les éléments successifs, rangées par ordre des numéros atomiques (*Principe d'alternance*).

Pour les spectres du premier ordre, le maximum de la multiplicité augmente d'une unité lorsqu'on passe d'un élément à l'autre, depuis le sodium (n° 2) jusqu'au manganèse (n° 8) (1). Il est probable qu'il en est de même pour les éléments homologues rangés sur les autres lignes de la table périodique.

Le spectre du second ordre d'un élément, émis par l'atome simplement ionisé, ressemble à cet égard au spectre de l'élément dont le numéro atomique est d'une unité plus petit que le sien. Le spectre du troisième ordre du même élément ressemble à celui d'un élément dont le numéro atomique est de deux unités plus petit que le sien, et ainsi de suite. (*Principe de déplacement*).

2. Forme du terme courant pour les raies d'arc. — La formule générale donnée par Ritz pour le terme courant des diverses séries peut être mise sous la forme :

$$t = \frac{R}{[n + n' + k + \alpha t]^2}.$$

Dans le cas des spectres émis par l'atome neutre, les différents coefficients qui figurent dans cette formule ont les significations suivantes :

R , la constante de Rydberg.

n' , un facteur quantique (quantum radial), qui prend la valeur 0 pour le premier terme de la série, 1 pour le deuxième terme, et ainsi de suite...

n , un facteur quantique (quantum azimuthal), qui prend suivant l'interprétation actuelle, les valeurs suivantes :

$n = 2$ pour les séries principales,

$n = 3$ pour les séries diffuses (1^{re} sec.)

$n = 1$ pour les séries nettes (2^e sec.).

$n = 4$ pour les séries de Bergmann.

k un paramètre constant pour toutes les raies d'une même série.

αt un terme correctif.

(1) Voir entre autres : M.-A. CATALÁN, *Los espectros y la clasificación periódica* An. Soc. Esp. Fis. y. Quim., 21, 1923, pp. 321 et 480.

3. Notation abrégée. — Par raison de simplicité, on fait généralement usage d'une notation abrégée :

On désigne le terme courant par deux lettres, dont l'une n (ou m) représente la somme ($n + n'$) et dont la seconde indique la valeur respective du paramètre k .

Ces valeurs sont désignées en général par les lettres : p, s, d, f ⁽¹⁾, à savoir :

- p , pour les séries principales.
- s , pour les séries nettes.
- d , pour les séries diffuses.
- f , pour les séries de Bergmann.

Ces lettres (p, s, d, f) correspondent aux nombres azimuthaux $n = 1, 2, 3, 4$. Il peut se faire qu'un atome possède plusieurs orbites ayant le même nombre azimuthal n . Par conséquent, le terme courant renfermera la même lettre, p par exemple, pour plusieurs raies différentes. On distingue alors ces diverses raies entre elles par un indice (p_1, p_2, p_3).

4. Terme constant. — Quant au terme constant de différentes séries, on peut en dire ceci :

Dans la série principale, il a la même forme que le terme courant de la deuxième série secondaire (n, s).

Dans les deux séries secondaires, il a la même forme que le terme courant de la série principale (n, p).

Dans la série de Bergmann, il a la même forme que le terme courant de la première série secondaire (n, d).

5. SCHÉMA D'UN SYSTÈME DE SÉRIES. — Le schéma général d'un système de séries se présente donc comme suit :

1° Les séries principales ont la formule générale :

$$\nu = (m, s) - (n, p) \quad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, \dots \\ n = 2, 3, 4, \dots \end{array}$$

D'après l'intensité des raies qu'elles renferment, les séries principales correspondant à l'état neutre peuvent être classées comme suit :

$$\begin{array}{ll} \nu = (1, s) - (n, p) & n = 2, 3, 4, \dots \\ \nu = (2, s) - (n, p) & n = 3, 4, 5, \dots \\ \nu = (3, s) - (n, p) & n = 4, 5, 6, \dots \\ \cdot & \cdot \end{array}$$

2° Les séries nettes (II^{es} sec.) ont la formule générale :

$$\nu = (n, p) - (m, s) \quad \begin{array}{l} n = 2, 3, 4, \dots \\ m = 2, 3, 4, \dots \end{array}$$

(1) On emploie les caractères ordinaires pour les séries des triplets, les lettres grecques ($\pi, \sigma, \delta, \epsilon$) pour les séries de doublets (Fowler), les majuscules (P, S, D, F) pour les séries de raies simples. La notation de Paschen, usitée au cours de cet exposé, désigne par les lettres ordinaires à la fois les séries de triplets et celles de doublets.

pas toujours — à des raies faibles. Dans tous les cas connus, les multiplicités des termes qui se combinent diffèrent de deux unités.

Une combinaison de ce genre intervient notamment dans le cas des métaux de la famille du magnésium. C'est la combinaison $1S - 2p_2$ entre le terme $1S$, appartenant au système de raies simples et le terme $2p_2$ du système de triplets. La raie correspondante est faible dans le cas du magnésium et du zinc ; elle a une intensité moyenne dans le cas du cadmium et est renversée dans le spectre du mercure.

La combinaison de deux termes multiples engendre des groupes de lignes, que M. A. Catalán appelle des *multiplets* ⁽¹⁾. Leur découverte a donné à M. A. Catalán, la clef de la mise en séries des spectres très riches en raies.

7. Formules sérielles des raies d'étincelle. — Pour les spectres d'étincelle, les formules de séries ont la même forme que pour les spectres d'arc. La seule différence consiste, comme l'a montré Fowler ⁽²⁾, en ce que dans la formule de Ritz, la constante de Rydberg doit être multipliée par 4 pour les spectres dus à l'atome simplement ionisé, par 9 pour les spectres dus à l'atome doublement ionisé, et ainsi de suite.

B. — LES RAIES ULTIMES ET LES SÉRIES SPECTRALES

8. Discussion des résultats. — On a vu ⁽³⁾ que les raies ultimes de M. de Gramont « trouvent leur place dans les séries de raies dont les longueurs d'onde peuvent être calculées à l'avance par les formules de Rydberg, de Kayser et Runge, de Ritz, etc.. »

Plus tard ⁽⁴⁾, revenant sur cette question, M. de Gramont dit : « J'ai reconnu que, pour les éléments où les séries ont déjà pu être mises en évidence, les raies ultimes de l'étincelle et de l'arc appartiennent toujours à une série principale, et plus spécialement à la série principale des doublets, dont la plus réfrangible est la plus forte et la plus persistante ».

⁽¹⁾ M.-A. CATALÁN, *Phil. Trans.*, A., 223, 1921, p. 146.

M.-A. CATALÁN, *La estructura de los espectros de los elementos de la serie del hierro en el sistema periódico. An. Soc. Esp. Fís. y Quim.*, 23, 1925, pp. 395 à 409.

M.-A. CATALÁN, *Sur la structure des spectres d'arc du molybdène, du sélénium et du chrome. C. R.*, 176, 1923, pp. 247-248.

M.-A. CATALÁN, *Sur la structure des spectres d'arc des éléments des colonnes VI et VII de la table périodique. C. R.*, 176, 1923, pp. 84-85.

M.-A. CATALÁN, *Estructura del espectro del átomo neutro del cromo y molibdéno. An. Soc. Esp. Fís. y Quim.*, 21, 1923, pp. 213 à 236.

M.-A. CATALÁN et K. BECHERT, *La estructura del espectro del cobalto neutro. Ibidem*, 23, 1925, p. 304.

M.-A. CATALÁN et K. BECHERT, *Idem paladio. Ibidem*, 23, 1925, pp. 457 à 477.

⁽²⁾ A. FOWLER, *Bakerian Lecture. Phil. Trans. A.*, 214, 1914, p. 225.

⁽³⁾ Voir page

⁽⁴⁾ A. DE GRAMONT, *Op. cit.*, p. 228. Voir aussi : *C. R.*, 151, 1910, p. 308 ; *C. R.*, 175, 1922, pp. 1025 et 1364.

« Les doublets de la série principale sont de fortes raies dans l'arc, mais plus fortes encore dans l'étincelle, ce qui les fait placer parmi les raies renforcées. Dans leurs formules de série, la constante de Rydberg doit, ainsi que l'a établi M. A. Fowler, être multipliée par le facteur 4. »

On a déjà vu (page 97) que le premier terme d'une série principale coïncide toujours avec celui de la série nette (2^e sec.) correspondante. Tant qu'on se limite à ce *premier terme*, l'observation de M. de Gramont est juste. Cela ne fait d'ailleurs que confirmer la constatation déjà signalée que les raies les plus sensibles sont les plus intenses. En effet, d'après Ritz et Sommerfeld, le premier terme en question comprend précisément les raies les plus intenses du spectre.

Mais en consultant les tableaux de sensibilité, on peut voir que *pour deux termes du même ordre, l'un appartenant à la série principale et l'autre à la série nette, c'est ce dernier qui est le plus sensible.*

On peut donc dire, en tenant compte de la restriction formulée, que l'assertion de M. de Gramont est exacte, c'est-à-dire « les raies ultimes appartiennent à la série principale ». Encore faut-il limiter cette affirmation aux éléments des trois premiers groupes de la table périodique, aux spectres d'étincelle, et au cas où le premier terme de la série nette tombe dans une région spectrale facilement observable.

Mais il est inexact que cette série soit toujours une série de doublets.

Les systèmes de raies appartenant aux atomes neutres du 1^{er} et du 3^e groupes, étant composés de doublets, les raies ultimes de ces éléments constituent bien des doublets. Mais pour les éléments du deuxième groupe, dont les raies des atomes neutres constituent un système de triplets et un autre de raies simples, la plus grande sensibilité dans l'étincelle appartient à ces dernières.

Il est vrai que les raies émises par les atomes simplement ionisés de ces éléments constituent des doublets et qu'elles sont douées d'une sensibilité remarquable même dans l'arc. C'est que de faibles potentiels sont requis pour l'ionisation des atomes de ces éléments ; mais les tableaux de sensibilité montrent que leur sensibilité dans l'arc est dépassée par celle des raies constituant le système de raies simples.

Le deuxième alinéa du texte reproduit d'après M. A. de Gramont, se rapporte sans doute uniquement aux éléments du deuxième groupe, dont le système de doublets appartient à l'étincelle.

9. Conclusion pour le cas des éléments des trois premiers groupes. — En résumé, on peut dire que *pour les éléments des trois premiers groupes de la table périodique, les raies les plus sensibles appartiennent toujours à des séries nettes.*

Dans l'arc, ce sont les raies constituant le premier terme de la série nette appartenant à l'un des systèmes de raies émises par l'atome neutre.

Dans l'étincelle, ce sont les raies constituant le premier terme de la série nette appartenant à l'un des systèmes de raies émises par l'atome ionisé.

10. Recoupement fourni par la théorie. — De fort intéressants calculs,

faits par M. M. Saha ⁽¹⁾, ont montré que dans n'importe quelles conditions physiques, la *plus grande probabilité d'émission*, donc la plus grande intensité, appartient aux raies des séries :

$$1s - mp$$

et en particulier à leur premier terme :

$$1s - 2p.$$

La probabilité d'émission des raies appartenant aux séries :

$$2p - md$$

$$2s - mp$$

$$3d - mj$$

est de plus en plus réduite. Leur intensité est de plus en plus faible. Pour qu'elles soient émises, il faut encore que la source soit assez puissante pour provoquer l'excitation correspondante de l'atome.

On peut observer que *cette classification des raies d'après la probabilité de leur émission* — ou ce qui est équivalent d'après leur intensité — *coïncide parfaitement avec celle que nous avons obtenue en prenant comme critérium leur sensibilité.*

Ce parfait accord ne fait que donner plus de fondement à la conclusion générale qui se dégage de nos résultats :

Les raies les plus sensibles sont en même temps les plus fortes.

11. Cas des autres éléments. — Pour les éléments rangés dans les autres colonnes de la table périodique et dont les séries ont été un peu débrouillées, *les raies les plus sensibles, telles qu'elles résultent de nos tableaux, constituent toujours le premier terme d'une série nette.* C'est ainsi que les raies les plus sensibles constituent le premier terme d'une série nette de triplets pour le silicium ⁽²⁾, de doublets pour le bismuth et l'antimoine ⁽³⁾ et de raies simples pour le carbone ⁽⁴⁾.

Néanmoins, les éléments appartenant à la famille du fer (Mn, Cr, Fe, Ni, Co) donnent dans l'arc et dans l'étincelle le phénomène que présentent dans la flamme les métaux de la famille du magnésium (plus particulièrement le cadmium et le mercure) :

A part les raies constituant le premier terme de la série nette, certaines raies des plus sensibles appartiennent aux groupes des combinaisons permises par le principe de sélection. L'explication en sera donnée au chapitre qui suit (paragraphe 3).

⁽¹⁾ MEGH NAD SAHA, *Phil. Mag.*, 41, 1921, p. 267.

⁽²⁾ A. FOWLER, *The series of trebly-ionised silicon. Proc. Roy. Soc.*, 103, 1923, p. 413. Voir aussi : BOWEN et MILLIKAN, *Nature*, 115, 1923, pp. 422-423.

⁽³⁾ A. RUARK, MOLLER, P. FOOTE et R. CHENAULT, *Spectra and critical potentials of fifth group of elements. Bur. Stand. Sc. P.* n° 490, t. 19, pp. 463 à 487.

⁽⁴⁾ PASCHEN et GÖTZE, *Seriengesetze der Linienspektren*, Berlin, 1922 (J. Springer).

CHAPITRE IX

DES RAIES ULTIMES (*Suite*)

A. — LES RAIES ULTIMES ET LES RAIES DE COMBINAISON

1. **Niveau fondamental de l'atome.** — L'orbite occupée, dans l'atome non excité, par l'électron de valence qui produit, par ses déplacements, l'émission ou l'absorption des raies du spectre du premier ordre, est déterminée, d'après la théorie des quanta, par la fréquence-limite de la série principale. On lui donne en général le nom d'*orbite fondamentale de l'atome*.

Pour les éléments du premier groupe de la classification périodique, cette orbite correspond à la notation $1s$.

Dans le cas des éléments du deuxième groupe, l'un des deux électrons de valence occupe d'orbite $1S$; les raies qui lui correspondent constituent le système dit des raies simples. L'autre électron paraît occuper l'orbite $2s$ et ses déplacements engendrent le système des triplets. L'expérience prouve que l'orbite $2s$ est plus éloignée que l'orbite $1S$, qui serait l'orbite fondamentale de l'atome ⁽¹⁾.

Pour les éléments de la troisième colonne, la fréquence-limite de la série principale de doublets, la seule série connue, est $2s$. M. Catalán ⁽²⁾ estime cependant que l'orbite fondamentale dans ce cas est aussi une orbite $1S$, correspondant à un système de raies simples ⁽³⁾, encore inconnu.

Parmi les autres éléments dont on connaît les séries, ceux qui sont groupés dans la sixième colonne de la table périodique ont un niveau fondamental $1s$, et le manganèse un niveau fondamental $2s$.

Lorsque l'atome se trouve à l'état normal (non excité), ses électrons de valence occupent les orbites les plus rapprochées du noyau et en particulier l'orbite fondamentale. L'atome admet alors un minimum d'énergie interne.

⁽¹⁾ J. MAC LENNAN et H. IRETON, *Fundamental frequencies in the spectra of various elements*. *Phil. Mag.* 36, 1918, pp. 461 à 472.

⁽²⁾ M.-A. CATALÁN, *La orbita fundamental de los atomos*. *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 21, 1923, pp. 162 à 166.

⁽³⁾ H.-N. RUSSELL, (*Astroph. J.* 61, 1925, pp. 223 à 284) estime que pour l'aluminium l'orbite fondamentale serait $1 p_1$.

2. Raies renversées. — A la température ordinaire, tous les atomes d'un élément se trouvent pratiquement dans l'état qui vient d'être signalé. Ils sont capables d'absorber uniquement les radiations correspondant à des sauts des électrons à partir de ces orbites sur d'autres plus éloignées. Ce sont ces radiations qu'on rencontre seules dans le spectre d'absorption d'un gaz froid ou dans le spectre qu'il émet sous l'action de causes excitatrices très faibles.

Pour ces motifs, les raies qui ont leur origine dans l'orbite fondamentale sont les plus fortes aux basses températures et présentent généralement une tendance au renversement très marquée.

Comme il a été déjà dit (page 91), le tableau de M. de Gramont ne renferme que des raies de température très basse, c'est-à-dire précisément celles qui ont leur origine dans le niveau fondamental de l'atome. On voit donc l'origine de cette observation de M. de Gramont :

« Lorsque le spectre d'un corps fournit des raies spontanément renversables, les raies ultimes figurent parmi celles-ci ».

3. Raies de combinaison des métaux de la famille du magnésium. — Lorsque la valeur de la cause excitatrice augmente, une petite proportion d'atomes se trouve à un moment donné dans un état tel qu'ils renferment une plus grande énergie. Leur nombre peut être calculé en partant de considérations thermodynamiques ⁽¹⁾. Il augmente avec l'énergie de la source d'émission ; et les raies spectrales ayant leur origine dans les orbites correspondantes deviennent de plus en plus fortes, au dépens de raies de l'orbite fondamentale, surtout si l'atome possède un nombre restreint d'électrons de valence.

Bientôt l'ionisation des atomes devient possible. A partir de ce moment, le nombre d'atomes ionisés sera toujours plus grand, et les raies d'étincelle, faibles d'abord, deviendront de plus en plus fortes. Comme l'atome qui les émet doit revenir à l'état normal, l'émission de ces raies est toujours accompagnée de celle des raies qui correspondent au retour d'un électron sur l'orbite fondamentale. Ces dernières raies resteront fortes à côté d'autres qui, correspondant à des sauts de l'électron entre les orbites de l'atome normal, deviendront de plus en plus faibles, et même disparaîtront.

Dans le cas du magnésium par exemple, λ 2852 (1S-2P), qui est une raie ultime typique, conserve une forte intensité dans toutes les sources de lumière. Par contre, λ 4571 (1S-2p₂), qui correspond à une combinaison entre un terme de raies simples et un terme de triplets, s'affaiblit progressivement lorsqu'on passe des flammes très froides aux flammes très chaudes, puis à l'arc et enfin à l'étincelle, quoiqu'elle corresponde à un retour de l'électron sur l'orbite fondamentale.

C'est ainsi que cette ligne, très forte dans le spectre de l'enveloppe de la flamme (M. de Watteville), manque totalement dans le spectre de l'enveloppe de notre flamme (fig. 8).

⁽¹⁾ FOWLER et MILNE, *Monthly Notices*, 83, 1923, p. 403.

Cette diminution d'intensité se fait sentir sur la sensibilité de la raie en question, ce qu'on peut constater en consultant le tableau (page 77).

4. Raies de combinaison des métaux de la famille du manganèse. — Dans les spectres des éléments de la famille du manganèse (Mn, Cr, Fe, Ni, Co) M. Catalán a découvert des « multiplets » (voir page 98) correspondant à des combinaisons entre les termes spectroscopiques des séries d'arc.

M. Meggers ⁽¹⁾ a signalé que, parmi les raies de ces multiplets, les plus sensibles sont données par des combinaisons correspondant à la perte d'une unité dans le quantum azimuthal ⁽²⁾ c'est-à-dire aux combinaisons du type $n \rightarrow n + 1$.

Il n'y a là d'ailleurs qu'une extension de ce qui se passe avec les éléments des premiers groupes du tableau périodique. En effet, nous avons vu que, pour ces éléments, les raies les plus sensibles appartiennent aux séries nettes. Or, les combinaisons correspondant aux séries nettes sont du type $s-p$, c'est-à-dire correspondent précisément aux transitions $n \rightarrow n + 1$. ⁽³⁾

Mais il faut remarquer que, d'après M. Sommerfeld ⁽⁴⁾, ces raies sont précisément les plus intenses, ce qui ne fait que donner plus de fondement à ce que nous avons dit plus haut : *la sensibilité d'une raie quelconque dans une source d'émission donnée dépend uniquement de son intensité dans le spectre de l'élément pur donné par la même source et dans des conditions identiques.*

B. — LES RAIES ULTIMES ET LES RAIES DE RÉSONANCE

5. Excitation et ionisation des gaz par choc électronique. — Au cours de l'exposé qui précède, nous avons dit maintes fois que, sous l'influence d'une *cause excitatrice*, un électron de valence peut être projeté hors de son orbite normale, sur une des orbites possibles, plus éloignée du centre.

Parmi ces causes, il est intéressant de considérer le choc du système atomique avec un électron animé d'une certaine vitesse. Si cette vitesse est assez grande, un des électrons de valence de l'atome peut être rejeté à l'extérieur du système ce qui provoque l'ionisation de l'atome.

Bien que la possibilité de l'ionisation par choc fut indiquée dès 1894 par M. Schuster, nos connaissances concernant l'ionisation des gaz par collision étaient encore peu développées en 1913, quand parurent les premiers travaux

⁽¹⁾ W.-F. MEGGERS, *The periodic structural regularities in spectra, as related to the periodic law of the chemical elements*, *Pr. Am. Ac. Sc.*, 11, 1925, pp. 43-46.

Voir aussi *Journ. Wash. Acad.*, 14, 1924, p. 446.

⁽²⁾ Voir formule de Ritz (page 95.)

⁽³⁾ Voir p. 96.

⁽⁴⁾ SOMMERFELD, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.*, 9, 1925, pp. 141-161.

Voir aussi : H. RUSSELL, *The intensities of lines in multiplets*, *Proc. Nat. Am. Sc.*, 11, 1925, pp. 314-344.

M. CATALÁN, *La estructura de los elementos de la serie del hierro en el sistema periódico*, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 23, 1925, pp. 325-409.

de MM. Franck et Herz. Ceux-ci ont imposé des directives nouvelles à la question tout entière, ce qui lui a valu un développement surprenant, surtout dans ces dernières années.

Le principe de la méthode consiste à bombarder un gaz, renfermé dans un récipient convenable, par un flux électronique ayant acquis au préalable une vitesse connue, sous l'influence d'un potentiel électrique connu.

Les expériences de ce genre ont été réalisées non seulement pour les gaz usuels, mais encore avec des vapeurs métalliques, ce qui nous intéresse ici particulièrement.

6. Résonance des gaz et des vapeurs. — Si la vitesse de l'électron qui frappe un atome est petite, le choc est élastique et se fait suivant les lois de la mécanique classique. Dans un tel choc, l'atome frappé n'est soumis à aucun changement intérieur ; l'électron change la direction de son mouvement et sa vitesse n'éprouve qu'une faible variation.

Mais, lorsque la vitesse de l'électron est assez grande, le choc n'est plus élastique : l'électron cède son énergie à l'atome frappé. L'énergie interne [de de l'atome augmente ce qui, d'après la théorie de Bohr, se traduit par le saut de l'un de ses électrons de valence à partir de son orbite normale jusqu'à une orbite possible, plus éloignée du noyau. L'atome est dit alors excité, car il est capable d'émettre une radiation par son retour à l'état normal. La longueur d'onde de la radiation émise est donnée par la relation quantique :

$$(1) \quad \lambda = \frac{hc}{E}$$

h , constante de Planck,
 c , vitesse de la lumière,
 E , énergie mise en jeu par le procès.

La valeur de cette énergie est donnée par la relation :

$$(2) \quad E = eV_1$$

e , étant la charge de l'électron,
 V_1 , étant le potentiel accélérateur.

Comme la charge de l'électron est une constante, l'énergie est proportionnelle au potentiel accélérateur. On peut donc mesurer cette énergie *en volts*, un volt représentant l'énergie acquise par un électron sous l'action d'un champ accélérateur de 1 volt. Cette unité est donc 8100 fois plus grande que les unités de fréquence qui mesurent l'énergie exprimée par les termes spectroscopiques.

En tenant compte de la formule (2), l'expression (1) peut être mise sous la forme :

$$(3) \quad \lambda = \frac{hc}{eV}.$$

La quantité V est appelée en général *potentiel de résonance* et la radiation donnée par la relation (3) est appelée *raie de résonance*.

7. Ionisation des gaz et des vapeurs. — Lorsque l'énergie communiquée par l'électron à l'atome est suffisante pour rejeter un de ses électrons de valence à l'infini, l'atome est ionisé. V prend alors le nom de *potentiel d'ionisation* et la formule (3) donne la longueur d'onde de la fréquence limite de la série principale, c'est-à-dire le terme constant de sa formule de série, d'après Ritz.

On peut, naturellement, augmenter l'énergie des électrons au delà du potentiel d'ionisation, et obtenir de la même manière la double ionisation, etc... de la vapeur métallique.

Cette méthode permet de suivre au spectrographe l'apparition des différentes raies d'un élément et de déterminer en même temps, par voie électrique, les potentiels d'excitation qui leur correspondent.

8. Les raies ultimes et les raies de résonance. — On trouvera dans la première colonne de nos tableaux de sensibilité les potentiels nécessités par l'excitation de la vapeur métallique ⁽¹⁾ pour émettre les différentes raies qui y figurent.

On y voit clairement que *la sensibilité d'une raie spectrale dans une source donnée ne dépend nullement de l'énergie nécessitée par son excitation* ⁽²⁾.

En partant de la considération que toutes les raies ultimes figurant dans le tableau de M. de Gramont sont des raies de résonance, les physiciens du Bureau des Standards de Washington se sont empressés de généraliser cette observation et d'inscrire dans ce tableau *toutes les raies de résonance* obtenues par la méthode du choc électronique ⁽³⁾.

M. Croze ⁽⁴⁾ a fait la remarque que les raies de résonance qui ne figurent pas dans le tableau de M. de Gramont, sont celles qui appartiennent à des séries de combinaisons, sans pouvoir cependant en donner la raison.

En consultant les tableaux qui exposent les résultats de nos expériences, on peut faire la constatation suivante :

Ces raies sont en général dépourvues de toute sensibilité, chaque fois qu'elles ont une intensité trop faible dans le spectre du métal pur.

Ces raies, très fortes dans l'enveloppe de la flamme, sont très faibles dans l'arc et l'étincelle. La raison de cet affaiblissement a été donnée au paragraphe 3 du présent chapitre (voir aussi le paragraphe suivant).

M. Russell ⁽⁵⁾ a proposé de donner le nom de *ultimate lines*, qui ne serait

⁽¹⁾ Sous une pression très réduite.

⁽²⁾ Il faut naturellement que la source soit capable de fournir à l'atome une énergie supérieure à celle-ci.

⁽³⁾ FOOTE et MOHLER, *The origin of Spectra*, New York, 1922.

⁽⁴⁾ F. CROZE, *Sur la place des raies ultimes des éléments dans les séries spectrales et le rapport avec les raies de résonance*. C. R., 175, 1922, p. 1143.

F. CROZE, *Sur les rapports des raies ultimes et des raies de résonance dans les spectres qui comprennent plusieurs systèmes de séries*. C. R., 177, 1923, p. 1285.

F. CROZE, *Sur les hauteurs dans le spectre-éclair des raies de résonance et des raies ultimes des éléments ayant plusieurs systèmes de séries*. C. R., 178, 1924, pp. 200 à 202.

⁽⁵⁾ H.-N. RUSSELL, *A List of ultimate and penultimate lines of astrophysical interest*. *Astroph. J.* 56, 1925, pp. 223-284.

que la tradition du terme français « raies ultimes », aux raies dont l'excitation demande un minimum d'énergie.

M. Catalán ⁽¹⁾ a fait à ce sujet l'observation que le nom suggéré par M. Russell se prête facilement à des confusions. Il a proposé de le remplacer par le nom de : *raies primaires*, du moment que celles-ci sont les premières à apparaître lors du bombardement des gaz et des vapeurs par un flux électronique.

Nous croyons cependant que la complication du langage par la création d'un nouveau terme n'est nullement nécessaire, du moment que des générations de spectroscopistes ont désigné ces raies par le nom si suggestif de *raies de flamme*.

9. Remarque au sujet des raies de résonance des éléments du deuxième groupe. — Pour le cas de ces éléments, qui présentent des raies de résonance appartenant à des séries de combinaison du type $(1S - 2p_2)$, nous avons encore à faire la remarque suivante :

MM. Franck et Grotrian ⁽²⁾ admettent que la molécule du mercure est formée de deux atomes, dont l'un se trouverait à l'état normal $1S$ et l'autre à l'état excité $2p_2$.

L'émission de la raie du mercure λ 2536 ($1S - 2p_2$), sous l'action du bombardement électronique peut être alors expliquée uniquement par le dédoublement de la molécule en ses deux atomes constitutifs. L'atome excité, revenant alors à l'état normal, émet la raie en question.

Il nous paraît d'ailleurs que les différents expérimentateurs qui ont étudié l'excitation par choc électronique n'ont pas prêté assez d'attention à ce que la vapeur mercurique soit constituée par des atomes libres, et non pas par des molécules.

En effet, des calculs de Thermodynamique ont permis à M. J.-J. van Laar ⁽³⁾ de prouver que lors de l'évaporation du mercure, on obtient une vapeur qui est à l'état Hg_2 , et non pas à l'état Hg_1 , comme supposent certains expérimentateurs.

Il est probable que des phénomènes analogues se présentent pour les autres éléments de la deuxième colonne de la table périodique.

L'énergie, très réduite, fournie par la flamme ou par le choc des électrons de faible vitesse, est capable de produire seulement le dédoublement de la molécule et ne peut pas augmenter l'énergie des atomes ainsi séparés.

Il y a donc dans ce cas un très grand nombre d'atomes excités à l'état $2p_2$, ce qui se traduit dans les spectres respectifs par une forte intensité des raies dites de résonance, correspondant à la combinaison $1S - 2p_2$.

Par contre, l'énergie développée dans l'arc et dans l'étincelle est beaucoup

⁽¹⁾ M. A. CATALÁN, *La estructura de los elementos de la serie del hierro en el sistema periodico. An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 23, 1925, p. 402.

⁽²⁾ FRANCK et GROTRIAN, *Bemerkungen über angeregte Atomen. Zs. für Physik*, 4, 1921, p. 89.

⁽³⁾ J.-J. VAN LAAR, *On the additivity of the values of b and $\sqrt{a}$ of the Equation of State, and on the Fundamental values of these quantities in connection with the periodic system. II. Mercury and Antimonium. Prog. Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam*, 19, 1916, n° 1.

J.-J. VAN LAAR, *On the Critical Temperature and Pressure of Mercury and Phosphorus. Ibidem*, 20, 1917, n° 2.

plus grande. Elle est capable non seulement de provoquer le dédoublement de la molécule du métal, mais encore d'augmenter du même coup l'énergie des atomes ainsi séparés.

Ce fait se traduit dans les spectres respectifs par une augmentation de l'intensité des raies de potentiel plus haut, aux dépens de la raie de résonance ($1S-2p$). Celle-ci est alors faible et dépourvue de toute sensibilité.

10. Les raies ultimes et les raies de flamme. — On a vu (page 86) que M. de Gramont a dit à ce sujet que « les raies ultimes sont présentes dans les spectres des flammes très chaudes : chalumeau oxyhydrique ou oxyacétylénique, ou dans l'enveloppe du bec Bunsen ».

Les résultats de nos expériences prouvent que si l'on veut relever à ce sujet une propriété caractéristique des raies ultimes qui figurent dans le tableau de M. de Gramont, ⁽¹⁾ il faut dire, au contraire, que *ses* raies ultimes sont présentes dans les spectres des flammes les plus *froides* (brûleur Bunsen) et notamment dans leur partie qui fournit un minimum d'énergie (enveloppe).

Par contre, l'assertion de M. de Gramont est justifiée pour *nos* raies les plus sensibles, qui peuvent être aussi des raies d'étincelle. Ces raies sont présentes dans les spectres des flammes très chaudes : chalumeau oxyhydrique ou oxyacétylénique, ou dans le spectre du *cône* de la flamme du brûleur.

Les raies ultimes d'étincelle font en général défaut dans le spectre de l'enveloppe de la flamme donnée par le brûleur Bunsen. Elles n'y apparaissent que lorsque l'énergie fournie par cette enveloppe est assez élevée (Voir notre nouveau spectre de flamme du magnésium, page 34).

(1) Qui ne comprend pas des raies d'étincelle.

RÉSUMÉ DES PRINCIPALES CONCLUSIONS

Le but de la première partie du présent travail a été de résoudre au spectroscope le problème de l'analyse chimique quantitative avec le plus de généralité possible.

Quoique ce fut essentiellement un problème de Chimie, la nature même de la solution envisagée nous a obligés de fixer notre attention sur les phénomènes physiques corrélatifs.

Afin de pouvoir nous rendre compte des très nombreuses causes d'erreurs qui intervenaient dans les observations de certains de nos prédécesseurs, nous avons été obligés d'examiner une à une toutes les opérations physiques de la technique spectroscopique.

Nous avons étudié cependant ces causes d'erreurs en nous plaçant au point de vue du chimiste analyste et nous avons indiqué les moyens de les éviter.

Nous avons ainsi montré par un exemple que les spectres d'une série d'alliages métalliques peuvent dépendre du diagramme de constitution (Alliages Cu-Si).

En nous occupant de la question de l'intensité des raies spectrales, nous avons montré que les spectrogrammes obtenus par les divers expérimentateurs ne sont pas comparables, par suite de la superposition de deux séries de causes d'erreurs.

1. L'inégale sensibilité des plaques photographiques pour les différentes régions du spectre.

2. La variabilité des circonstances physiques relatives aux sources de lumière.

L'effet de ces facteurs physiques a été interprété à la faveur de la théorie actuelle de l'origine des spectres.

Nous avons été ainsi ramené à considérer chaque facteur physique du point de vue de l'influence qu'il peut avoir sur la valeur maxima de l'énergie mise en jeu dans chaque source de lumière.

Nous avons été conduit à examiner la question de ces sources aussi généralement que possible et à faire une analyse détaillée des phénomènes qui interviennent dans les trois principales sources d'émission employées aujourd'hui en Spectroscopie : la flamme, l'arc et l'étincelle.

Dans le cas des flammes, nous avons pris en considération la ténuité de la matière pulvérisée qu'on y introduit, ce qui nous a permis d'obtenir avec la flamme

du brûleur à gaz, des spectres qui n'avaient été obtenus qu'avec la flamme très chaude du chalumeau. En outre, nous avons observé dans le spectre de l'enveloppe de la flamme la raie λ 4481 du magnésium, considérée comme caractéristique des spectres d'étincelle.

Dans les cas de l'arc et de l'étincelle, nous avons déterminé l'influence considérable qu'ont sur le spectre l'écartement et la nature des électrodes, la chute de potentiel, la capacité du condensateur, etc... et d'une manière générale la nature de la décharge.

L'énorme importance de ces facteurs nous a conduits à fixer avec le plus de précision possible les conditions où nous avons travaillé, afin d'interpréter le mieux possible nos résultats d'expérience. Cette étude a été facilitée par l'usage de l'oscillographe cathodique.

Nous avons prêté une attention spéciale à l'influence de la self-induction du circuit de décharge sur les spectres d'étincelle. Après avoir étendu à la région spectrale $\lambda\lambda$ 2700-3500 Å les études entreprises dans cette voie par MM. Hem-salech et Néculcea, nous avons interprété nos résultats selon la théorie de Bohr, ce qui nous a permis de ramener à sa juste valeur l'émission attribuée aux vapeurs métalliques qui s'amassent entre les électrodes..

La principale conclusion de cette recherche est que :

L'augmentation de la self-induction du circuit de l'étincelle se manifeste sur les spectres par un affaiblissement des raies de haut potentiel (dues à la décharge initiale), par rapport aux raies de bas potentiel (dues aux oscillations qui la suivent).

L'importance de ces divers facteurs une fois établie, nous avons montré les moyens d'éviter les erreurs qui peuvent se glisser dans les observations.

Nous avons tracé ensuite les grandes lignes d'une méthode d'analyse spectrale quantitative, basée sur la comparaison des intensités. Nous avons appliqué cette méthode à six séries d'alliages binaires, aussi bien que dans le cas de l'arc que dans celui de l'étincelle. Nous avons donné ensuite un exemple d'emploi des microphotomètres pour ce genre de recherches (alliages Fe-Si).

Dans la deuxième partie du travail, nous nous sommes attachés à l'étude de l'influence qu'exerce sur le spectre d'un élément une diminution de sa teneur dans les différentes sources d'émission.

Ces études s'étendent sur la partie du spectre comprise entre $\lambda\lambda$ 2000 et 6500 Å.

Nous avons conclu que la diminution de la teneur d'un élément se manifeste par un affaiblissement progressif et continu de toutes ses raies, jusqu'à disparition complète.

Les dernières lignes à disparaître — les plus sensibles — sont aussi les plus intenses du spectre. A chaque moment, l'intensité d'émission d'une même raie est proportionnelle à la quantité de l'élément respectif volatilisée dans la source.

Ce processus est identique pour toutes les raies, quel que soit l'état d'excitation de l'atome qui les émet ou l'énergie nécessaire pour produire cette excitation.

En nous exprimant dans le langage des théories actuelles, nous pouvons

dire que la diminution de la quantité de l'élément dans sa source se traduit par une diminution correspondante de la probabilité d'émission de toutes ses raies.

Ce processus est donc complètement différent de celui que provoque la diminution de la valeur maxima de l'énergie que la source est capable de fournir. Par contre, son effet est identique à celui que produit la diminution du temps de pose.

Nous avons donc pu conclure que :

La sensibilité d'une raie spectrale donnée, dans une source d'émission donnée, dépend uniquement de son intensité dans le spectre du métal pur, obtenu dans des conditions identiques.

Nous avons souligné le désaccord de ces résultats avec ceux de M. de Gramont et nous en avons donné l'explication.

Il reste à préciser quelles sont les raies les plus intenses, et par conséquent les plus sensibles d'un élément, dans des conditions données.

C'était un fait connu que dans chaque série de raies, l'intensité maxima appartient au premier terme et qu'elle va en diminuant à mesure que l'ordre du terme augmente.

Nous avons obtenu un résultat identique quant à la sensibilité de ces raies.

De plus nous avons établi que parmi les séries de raies émises par un atome, dans un même état, la plus grande sensibilité appartient à la série nette. Viennent ensuite les séries : principale, diffuse et celle de Bergmann.

Ces deux classifications sont absolument indépendantes de la nature de l'alliage ou du composé chimique auquel on a affaire.

Dans les sources d'émission de faible puissance (flamme, vapeur métallique bombardée par un flux d'électrons, arc, etc.) les raies les plus sensibles sont émises par l'atome neutre (raies d'arc). L'ordre de leurs sensibilités est celui qui a été indiqué plus haut.

Dans les sources plus puissantes (étincelle) les raies les plus sensibles, sont émises par l'atome ionisé (raies d'étincelle). L'ordre des sensibilités est toujours celui qu'on a indiqué plus haut.

Entre les différentes raies d'étincelle, rangées d'après leur sensibilité, s'interposent cependant les raies d'arc déjà mentionnés. L'ordre de celles-ci paraît être, dans l'étincelle le même que dans l'arc.

Les mesures au microphotomètre révèlent des variations dans l'ordre de leurs intensités. Ces variations restent cependant au-dessous de l'approximation avec laquelle on peut déterminer les sensibilités.

Nous avons relevé des variations dans la sensibilité relative des raies d'arc, dans ces deux sources de lumière, uniquement pour les éléments possédant un seul électron de valence. Nous avons expliqué ce phénomène suivant la théorie de Bohr.

Dans le cas de certains métaux, des raies de flamme, appartenant aux séries de combinaisons — et qu'on appelle aujourd'hui des raies de résonance — viennent se placer aux différents rangs de la classification ainsi établie.

Nous avons montré que leur place dans la classification par ordre de sensibilité est déterminée, pour chaque source d'émission, par la valeur maxima de

l'énergie que celle-ci est capable de fournir. On peut dire que leur sensibilité suit la loi générale que nous avons établie : Elle dépend uniquement de l'intensité de ces raies dans le spectre donné par le métal pur, dans des conditions identiques.

De plus, nous avons expliqué la variation de cette intensité dans les différentes sources de lumière conformément aux idées actuelles sur l'origine des spectres.

SORBONNE.

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE.

LISTE DES TRAVAUX DE M. A. GRAMONT DANS LE DOMAINE DE LA SPECTROSCOPIE

A. — COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

tome	année	page	
144	1907	1101	Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux, dans les spectres de dissociation.
145	1907	231	Sur la photographie spectrale des minéraux dans les différentes régions du spectre : galène et argyrite.
145	1907	1170	Appareil destiné à la production des spectres d'étincelles de solutions.
146	1908	1260	Sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore.
146	1908	1438	Errata relatifs à cette communication.
147	1908	239	Sur le spectre ultra-violet du silicium (En collaboration avec M. Ch. de Watteville).
147	1908	307	Sur les indications quantitatives qui peuvent être fournies par les spectres de dissociation : Argent.
149	1909	263	Sur le spectre ultraviolet de bandes du phosphore (En collaboration avec M. Ch. de Watteville).
149	1909	580	Errata relatifs à cette communication.
150	1910	37	Sur la répartition des raies ultimes dans le spectre des diverses régions du soleil.
150	1910	154	Sur la répartition des raies ultimes dans les spectres stellaires.
150	1910	1235	Sur certaines conditions d'apparition du spectre de bandes attribué au cyanogène.
151	1910	308	Sur la place des raies ultimes dans les séries spectrales.
153	1912	318	Sur le spectre du glucinium et sur ses bandes, dans diverses sources lumineuses.
155	1912	276	Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du cobalt.
157	1913	1364	Sur le spectre de bandes de l'aluminium et sur sa présence dans les spectres de flamme de certains minéraux.
158	1914	79	Errata.
158	1914	292	Errata.
159	1914	5	Observations générales sur les raies ultimes des éléments dans les diverses sources lumineuses.
160	1915	490	Errata relatifs à cette communication.
163	1916	759	Observations sur une communication de M. G.-A. Hemsalech.
166	1918	94	Recherches sur le spectre de lignes du titane et sur ses applications.

tome	année	page	
166	1918	192	Errata relatifs à cette communication.
166	1918	365	Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du columbium et du zirconium.
166	1918	477	Sur la recherche spectrale du bore.
168	1919	857	Sur la présence du bore dans quelques silico-aluminates basiques naturels.
170	1920	31	Sur les spectres d'arc direct des métaux à points de fusion peu élevés.
170	1920	1037	Sur la recherche spectrographique des métaux, et spécialement du zinc dans les organismes animaux.
171	1920	1106	Tableau des raies de grande sensibilité des éléments, destiné aux recherches analytiques.
192	1921	893	Sur l'utilité en Astronomie physique de la considération de sensibilité des raies spectrales.
173	1921	13	Sur les spectres de sensibilité quantitative du silicium dans les sels fondus et dans les aciers.
173	1921	278	Sur les conditions d'émission des raies d'étincelle par l'arc électrique. (En collaboration avec M. G. A. Hemsalech).
173	1921	505	Sur le rôle des actions électriques dans l'émission et l'apparence de certains types de raies du spectre du magnésium. (En collaboration avec M. G. A. Hemsalech).
174	1922	356	Sur l'évolution du spectre du magnésium sous l'influence d'actions électriques croissantes. Applications à l'Astrophysique. (En collaboration avec M. G. A. Hemsalech).
175	1922	1025	Raies ultimes et séries spectrales.
175	1922	1129	Recherches quantitatives sur le spectre de lignes du vanadium dans les sels en fusion.
176	1923	216	Observations sur la structure du spectre du chrome.
176	1925	1104	Sur l'emploi du chalumeau oxyacétylénique en analyse spectrale. Applications à la Minéralogie.

B. — AUTRES JOURNAUX ET REVUES

Journal de physique

(3)	10	1901	97	Contribution à l'étude de la Réfraction et de la Dispersion.
(5)	1	1911	169	Sur les spectres de dissociation et leurs propriétés générales.

Annales de chimie et de physique.

(8)	17	1909		Recherches sur les spectres de dissociation dans la partie visible et dans l'ultra-violet. Considérations préliminaires et description des dispositifs.
-----	----	------	--	---

Annales de chimie

3	1915	115		Recherches sur les spectres de dissociation dans la partie visible et dans l'ultraviolet. II. Généralités sur les raies ultimes.
---	------	-----	--	--

Proceedings of the 7 th international Congress of applied chemistry. — Londres 1909

Sur l'emploi des raies ultimes dans l'analyse spectrale appliquée à la Chimie.

Journal de Chimie Physique

tome	année	page	
14		336	Du contrôle par l'analyse spectrale en matière de déterminations de poids atomiques.
	1920		<i>Bulletin de la Direction des Recherches Scientifiques</i> Sur quelques applications techniques de la spectroscopie pendant la guerre.
40	1917	26	<i>Bulletin de la Société française de minéralogie</i> Recherches spectrales sur la Goyazite.
44	1921		Sur la recherche spectrale du Bore, et sur sa présence dans quelques Silico-Aluminates naturels (En collaboration avec M. A. Lacroix).
44	1921		Sur le spectre de dissociation des Silicates minéraux par la méthode des sels fondus, et principalement dans l'ultra-violet.

Chimie et Industrie

6	1921	6	Spectrographie. Article de MM. Kling et Lassieur, revu par M. de Gramont.
---	------	---	---

Memento du chimiste (Paris 1921. Dunod)

Analyse spectrale.

Annuaire du bureau des longitudes (1922)

Sur les spectres stellaires et leur classification.

Revue de Métallurgie

19	1922	90	Sur l'emploi de l'analyse spectrographique en Métallurgie : spectres de dissociation des aciers spéciaux.
----	------	----	---

Philosophical Magazine

43	1922	287	Observations and experiments on the occurrence of spark lines (enhanced lines) in the arc. I. — Lead and Tin. (En collaboration avec M. G. A. Hemsalech).
43	1922	834	Observations and experiments in the occurrence of spark lines (enhanced lines) in the arc. II. Magnesium, Zinc and Cadmium.

Traité d'analyse chimique par MM. Post et Naumann

Un chapitre écrit par M. de GRAMONT : « Notions d'analyse chimique appliquée aux essais industriels ».

F. LECOQ DE BOISBAUDRAN et A. DE GRAMONT, *Analyse spectrale appliquée aux recherches de chimie minérale*, Paris, 1924 (J. Hermann)

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE. — But du travail.....	Pages 1
--------------------------------	------------

HISTORIQUE

1. Principe d'analyse quantitative.....	3
2. Expériences de Lockyer.....	3
3. Nouvelles méthodes.....	4
4. Expériences de Hartley, Pollock et Léonard.....	4
5. Premières expériences de M. de Gramont.....	5
6. Analyse quantitative par les raies ultimes.....	6

INTRODUCTION

DE L'ORIGINE DES SPECTRES

1. Raies d'arc et raies d'étincelle.....	7
2. Raies d'étincelle dans l'arc.....	7
3. Modèle atomique de Rutherford.....	8
4. Postulats de Bohr.....	8
5. Émission des raies d'arc.....	9
6. Émission des raies d'étincelle.....	10
7. Spectres et classification périodique.....	13
8. Résultats d'expérience.....	13

CHAPITRE PREMIER

APPAREILS ET TECHNIQUE ADOPTÉS

A. — Sources de lumière

1. La flamme.....	15
2. L'arc électrique.....	17
3. L'étincelle électrique.....	17

B. — Spectrographes

4. Lentille de projection.....	19
5. Spectrographe pour le visible et l'ultra-violet approche.....	19

	Pages
6. Spectrographe pour l'ultra-violet lointain.....	22
7. Note sur le réglage du spectrographe.....	22
<i>C. — Technique photographique</i>	
8. Plaques.....	23
9. Sensibilisateurs.....	23
10. Révélateur.....	24

CHAPITRE DEUXIÈME

LECTURE DES SPECTROGRAMMES

A. — Repérage des raies

B. — De l'intensité des raies spectrales

1. Tables spectroscopiques.....	26
2. Incompatibilité des tables.....	27
3. Erreurs dues à l'appareillage.....	27
4. Erreurs dues à la sensibilité des plaques.....	28
5. Erreurs dues à la lecture des spectrogrammes.....	29
6. Influence de la nature de l'alliage.....	29

CHAPITRE TROISIÈME

Influence des facteurs énergétiques sur la structure des spectres

A. — Spectres de flamme

1. Influence de la température.....	33
2. Nouveau spectre de flamme du magnésium.....	34

B. — Spectres d'arc

3. Influence de la valeur de la chute de potentiel aux électrodes.....	35
4. Influence de la nature du courant.....	36
5. Influence de la nature des électrodes.....	36
6. Influence de la pression.....	37
7. Influence de la nature du milieu.....	37
8. Influence de la lumière et de la température des électrodes.....	38

C. — Spectres d'étincelle

9. Influence des facteurs déjà cités.....	38
10. Influence de la self-induction.....	38

D. — Spectres d'étincelle (suite)

Etude de la décharge à l'aide de l'oscillographe cathodique

11. Décharge condensée.....	39
12. Décharge oscillante.....	41

E. — Spectres d'étincelle (suite)

Etude spectrale de la décharge oscillante

13. Résultats de quelques expérimentateurs.....	41
---	----

	Pages
14. Résultats obtenus par l'auteur.....	42
15. Conclusions	44

CHAPITRE QUATRIÈME

CHOIX D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE

1. Considérations préliminaires.....	45
2. Méthode d'analyse quantitative.....	46
3. Avantages des spectres d'étincelle.....	47
4. Variante de la méthode.....	47
5. Emploi d'un microphotomètre.....	47

CHAPITRE CINQUIÈME

ANALYSES QUANTITATIVES AU SPECTROGRAPHE

A. — Conditions de travail.....	49
---------------------------------	----

B. — Exemples d'analyses quantitatives au spectrographe

1. Spectres d'étincelle des alliages d'étain et de bismuth.....	52
2. Spectres d'arc des alliages d'étain et de bismuth.....	54
3. Spectres d'étincelle des alliages de plomb et de bismuth.....	55
4. Spectres d'arc des alliages de plomb et de bismuth.....	56
5. Spectres d'étincelle des alliages de cuivre et de silicium.....	57
6. Spectres d'arc des alliages de cuivre et de silicium.....	58
7. Spectres d'étincelle des alliages de fer et de silicium.....	59
8. Spectres d'arc des alliages de fer et de silicium.....	59
9. Spectres d'étincelle des alliages de cuivre et de colbat.....	60
10. Spectres d'arc des alliages de cuivre et de colbat.....	60
11. Spectres d'étincelle des alliages de zinc et de cadmium.....	63
12. Spectres d'arc des alliages de zinc et de cadmium.....	64
13. Conclusions	65
14. De la précision des analyses.....	65

CHAPITRE SIXIÈME

DE LA SENSIBILITÉ DES RAIES SPECTRALES

1. Sensibilité relative des raies du Bi, Si, Co et Cd.....	66
2. Conclusions	71
3. Sensibilité relative des raies de quelques éléments (Bi, Si, Cd, Zn, Mg, Hg, Al, Cu, Ag, Sb, C).....	72
4. Cas des éléments possédant un seul électron de valence.....	84
5. Conclusions générales.....	84

CHAPITRE SEPTIÈME

DES RAIES ULTIMES

1. Définitions de M. de Gramont.....	86
2. Remarques sur les conditions de travail de M. de Gramont.....	87
3. Influence de la self-induction.....	88
4. Intensité	91

	Pages
5. De l'émission des raies ultimes.....	91
6. Spectres d'arc.....	93

CHAPITRE HUITIÈME

DES RAIES ULTIMES (suite)

A. — *Exposé succinct de la question des séries*

1. Principes du groupement des raies en séries.....	94
2. Forme du terme courant pour les raies d'arc.....	95
3. Notation abrégée.....	96
4. Terme constant.....	96
5. Schéma d'un système de séries.....	96
6. Séries dites « de combinaison ».....	97
7. Formules sérielles des raies d'étincelle.....	98

B. — *Les raies ultimes et les séries spectrales*

8. Discussion des résultats.....	98
9. Conclusions pour le cas des éléments des trois premiers groupes.....	99
10. Recoupement fourni par la théorie.....	99
11. Cas des autres éléments.....	100

CHAPITRE NEUVIÈME

DES RAIES ULTIMES (suite)

A. — *Les raies ultimes et les raies de combinaison*

1. Niveau fondamental de l'atome.....	101
2. Raies renversées.....	102
3. Raies de combinaison des métaux de la famille du magnésium.....	102
4. Raies de combinaison des métaux de la famille du manganèse.....	103

B. — *Les raies ultimes et les raies de résonance*

5. Excitation et ionisation des gaz par choc électronique.....	103
6. Résonance des gaz et des vapeurs.....	104
7. Ionisation des gaz et des vapeurs.....	105
8. Les raies ultimes et les raies de résonance.....	105
9. Remarque au sujet des raies de résonance des éléments du deuxième groupe.....	106
10. Les raies ultimes et les raies de flamme.....	107

RÉSUMÉ ET RAPPEL DES PRINCIPALES CONCLUSIONS.....	108
---	-----

LISTE DES TRAVAUX DE M. A. DE GRAMONT DANS LE DOMAINE DE LA SPECTROSCOPIE.....	113
--	-----

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

APPLICATION DES RAYONS X
A L'ÉTUDE DU FER ET DE SES ALLIAGES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 17 Mai 1927

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, 49, Boulevard Saint-Michel, Paris. — 834
Juin 1927.
